This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME VI

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1887

LIBRARY OF THE
HARVARD MEDICAL SCHOOL
Purchased
Degrand Fund
26 February
1923

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les acides nitrophénylparaconiques.

PAR H. W. SALOMONSON.

L'année passée [1]) j'ai publié le commencement d'un travail, entrepris dans l'espoir de faire la synthèse des nitronaphtols, d'après le principe de la formation de l'α-naphtol par M.M. FITTIG et ERDMANN. Dans ce but j'ai fait la synthèse des acides méta- et paranitrophénylparaconiques.

Comme l'α-naphtol n'est pas le produit direct de la décomposition de l'acide phénylparaconique, mais que ce dernier subit une transformation en acide phénylisocrotonique, qui se change à son tour en α-naphtol, il faudrait pour la synthèse des nitronaphtols, l'acide nitrophénylisocrotonique.

Or les expériences suivantes ont démontré que l'acide nitrophénylparaconique ne peut être transformé en acide nitrophénylisocrotonique et que dans les réactions que j'ai étudiées cet acide ne se forme pas non plus; fait qui trouvera facilement son explication dans l'étude de la réaction

1) Berichte der Deutschen chem. Ges. 18 p. 2153.

et dans celle des acides nitrophénylparaconiques. La synthèse des nitronaphtols ne pouvait donc pas réussir par cette voie.

Voici les résultats de mes recherches.

RÉACTION ENTRE L'ALDÉHYDE MÉTANITROBENZOÏQUE, LE SUCCINATE DE SOUDE ET L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

J'ai traité des quantités moléculaires (30—40 grammes de l'aldéhyde nitrobenzoïque à la fois) de ces trois corps, dans un ballon rond, au bain d'huile, pendant quatre heures à une température de 125°. La réaction se fait avec les mêmes apparences que celle qui a lieu entre l'huile d'amandes amères, le succinate de soude et l'anhydride acétique.

En conduisant, par un tuyau latéral, les produits gazeux dans l'eau de baryte, on constate un dégagement abondant d'acide carbonique, la masse se gonfle et le contenu du ballon se colore d'un brun sale. Après que la réaction est finie le contenu du ballon est bouilli avec de l'eau chaude dans laquelle tout est dissous, il ne reste qu'une petite quantité de résine.

Après le refroidissement rien ne se sépare de la solution. Elle est agitée dans un entonnoir à robinet avec de l'éther, et après l'avoir chauffé un instant pour en chasser l'éther, on y ajoute, à froid, de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité lourd qui se cristallise facilement dans l'eau chaude.

L'extrait éthéré ne contient à côté de l'acide métanitrophénylparaconique que de l'acide métanitrobenzoïque, de l'acide acétique et des traces de l'aldéhyde inattaqué. Il fut agité avec une solution de carbonate de soude, et la solution de sels sodiques fut traitée avec de l'acide chlorhydrique. Le précipité fut cristallisé par fractions dans l'eau.

D'abord se dépose l'acide nitrobenzoïque qui fut transformé en sel de baryte. Ce sel cristallise de l'eau en aiguilles minces.

En voici l'analyse :

0.2634 gr. de substance donnèrent 0.1324 $BaSO_4$.

Calculé pour $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba$		Trouvé
Ba	29.21	29.55

L'acide obtenu de ce sel de baryte fondait à 141°, le point de fusion de l'acide métanitrobenzoïque est à 142°.

Ensuite se dépose un acide, qui, après avoir été séparé de l'acide nitrobenzoïque, a le même point de fusion que celui qu'on avait obtenu du sel sodique dans la solution aqueuse.

Après que l'on a cristallisé cet acide, une fois dans l'eau chaude en y ajoutant une petite quantité de charbon animal, il a un point de fusion fixe, situé à 171°.

L'analyse de l'acide séché à 105°, ou dans l'exsiccateur, donnait des nombres qui s'accordent avec l'acide nitrophénylparaconique.

Calculé pour $C_{11}H_9NO_6$		Trouvé
C	52.58	52.70
H	3.58	3.89
N	5.57	5.91

38 grammes de l'aldéhyde m-nitrobenzoïque donnèrent 41.3 gr. de l'acide m-nitrophénylparaconique.

Il y a une différence remarquable entre les acides nitrophénylparaconiques et l'acide phénylparaconique, en ce que ni les acides nitrés, ni leurs sels ne contiennent d'eau de cristallisation.

Par conséquent, la qualité remarquable de l'acide phénylparaconique qui, étant chauffé, élève son point de fusion de 99° à 109°, n'existe pas chez les acides nitrophénylparaconiques. En réalité les qualités de l'acide phénylparaconique sont modifiées à un haut degré par l'entrée du groupe NO_2.

En chauffant les acides nitrophénylparaconiques (la préparation de l'acide para- sera décrite ci-après) de 230° à 250° ils sont entièrement carbonisés.

Les acides ne se distillent pas non plus dans le vide.

J'ai constaté la même propriété dans tous les dérivés de ces acides que j'ai obtenus, et la préparation de plusieurs dérivés a été impossible par cette raison.

J'ai chauffé l'acide dans des tubes scellés avec de l'eau à une température de 200°—210° à 220°, jusqu'à ce que la majeure partie fût carbonisée. A côté de la résine, je ne trouvais que l'acide intact.

L'acide se dissout à la température ordinaire dans l'acide sulfurique concentré.

M. Erdmann [1]) a trouvé que l'acide phénylparaconique est décomposé par l'acide sulfurique étendu en phénylbutyrolactone et en acide carbonique, tandis qu'en le dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, l'eau précipite de cette solution un acide jaune dont la constitution n'est pas connue.

Il en est tout autre des acides nitrophénylparaconiques. De leur solution dans l'acide sulfurique concentré, ils sont précipités par l'eau sans le moindre changement.

On peut chauffer cette solution sulfurique jusqu'à ce que la substance commence à être carbonisée; les acides restent toujours sans éprouver de changement.

Les acides furent bouillis pendant plusieurs jours avec de l'acide sulfurique étendu, mais ils restaient parfaitement intacts.

J'ai fait encore plusieurs essais pour transformer l'acide nitrophénylparaconiqne en le chauffant à différentes températures dans des tubes scellés avec l'acide acétique glacial, l'acide sulfurique étendu, l'anhydride acétique, et toujours j'ai trouvé que jusqu'à 170° les acides restaient inattaqués, et qu'à une température plus élevée, l'acide était résinifié.

Ces expériences ont été faites simultanément avec l'acide paranitrophénylparaconique, avec lequel je n'ai pas obtenu d'autres résultats.

L'acide métanitrophénylparaconique est facilement soluble dans l'eau chaude; il se dissout dans l'alcool, l'acide acétique glacial, l'éther acétique et la glycérine, mais ni dans la benzine, ni dans le sulfure de carbone.

L'acide nitrophénylparaconique étant la lactone d'un acide bibasique, de l'acide nitrophénylitamalique, donne deux séries

---

1) Liebig's Annalen **228**, 177.

de sels. Les nitrophénylitamalates et les nitrophénylparaconates

Métanitrophénylitamalate de baryte.

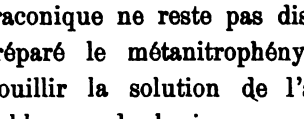
L'acide nitrophénylparaconique est dissous dans l'ammoniaque concentrée. Dans cette solution, quand même on a ajouté un excès d'ammoniaque, on a, en la faisant bouillir jusqu'à ce que cet excès eût disparu, une solution de nitrophénylitamalate et de nitrophénylparaconate d'ammoniaque et on ne parvient pas à précipiter de cette solution, un sel de l'acide nitrophénylitamalique, si le sel de l'acide nitrophénylparaconique ne reste pas dissous dans les eaux-mères.

J'ai préparé le métanitrophénylitamalate de baryte en faisant bouillir la solution de l'acide dans l'ammoniaque avec le chlorure de barium en solution étendue, le nitrophénylitamalate de baryte se sépara en poudre qui fut lavée à l'eau chaude.

Le nitrophénylparaconate de baryte reste dissous :

0.2136 gr. du sel donnèrent 0.1228 $BaSO_4$.

Calculé pour



33.91 Trouvé 33.81

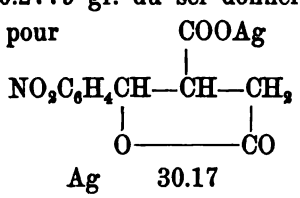
Les métanitrophénylparaconates ont été préparés en dissolvant l'acide métanitrophénylparaconique dans l'eau chaude, en y ajoutant assez d'ammoniaque pour que l'acide restât dissous. En faisant bouillir on chasse l'excès d'ammoniaque Cette solution donne directement des précipités avec des solutions de sels d'argent, de plomb et de cuivre.

Métanitrophénylparaconate d'argent.

Le précipité formé dans la solution de l'acide par le nitrate d'argent, cristallise dans l'eau en aiguilles incolores :

0.2779 gr. du sel donnèrent 0.0832 d'argent.

Calculé pour



30.17 Trouvé 29.90 %

Métanitrophénylparaconate de cuivre.

Le précipité est bleu clair et cristallise dans l'eau chaude:

0.5611 gr. donnèrent 0.0789 CuO.

Calculé pour $(C_{11}H_8NO_6)_2Cu$		Trouvé
Cu	11.19	11.21

Métanitrophénylparaconate de plomb.

L'acétate de plomb donne un précipité lourd, blanc qui fût cristallisé deux fois dans l'eau.

Le sel cristallise en jolies petites aiguilles:

0.2318 gr. donnèrent 0.1004 $PbSO_4$.

Calculé pour $(C_{11}H_8NO_6)_2Pb$		Trouvé
Pb	29.28	29.58

RÉACTION ENTRE L'ALDÉHYDE PARANITROBENZOÏQUE, LE SUCCINATE DE SOUDE ET L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

L'aldéhyde paranitrobenzoïque fut préparé au commencement par l'oxydation de l'acide paranitrocinnamique. Ensuite, M. Briegleb a eu l'amabilité de me fournir une quantité considérable de ce corps, qui n'est pas très-facile à préparer en grandes quantités. Je remplis un devoir agréable en exprimant ici, à M. Briegleb, mes vifs remerciments.

En chauffant à molécules égales l'aldéhyde paranitrobenzoïque, le succinate de soude et l'anhydride acétique pendant environ 4 heures à 130°, la réaction se fait de la même manière que celle que j'ai décrite ci-dessus pour la métanitrobenzaldéhyde.

Après que la réaction est finie, on fait bouillir le produit avec de l'eau. Il ne reste qu'un peu de résine non dissoute avec une petite quantité d'un acide qui est insoluble dans l'eau et qui fut identifié avec l'acide paranitrocinnamique.

Par le refroidissement du liquide filtré il se sépare un précipité considérable, qui consiste en aldéhyde paranitrobenzoïque

mêlé à une partie de l'acide paranitrophénylparaconique.

Quand la solution est devenue froide, on filtre. La solution aqueuse est agitée avec de l'éther, qui dissout les dernières quantités de l'aldéhyde, et les acides libres. Alors elle ne contient que le sel sodique de l'acide paranitrophénylparaconique et l'acide acétique.

Le précipité est traité à froid avec une solution de carbonate de soude pour dissoudre l'acide, et l'aldéhyde peut être regagnée. Enfin, l'extrait éthérique est agité avec une solution de carbonate de soude et la solution alcaline jointe à celle qu'on a obtenue d'avance par l'extraction du mélange d'acide et de l'aldéhyde paranitrobenzoïque.

On a donc deux solutions; une solution acide, contenant le sel sodique de l'acide paranitrophénylparaconique et une solution alcaline contenant un mélange d'acides.

En traitant la solution aqueuse acide, par l'acide chlorhydrique, il se forme ordinairement, directement un précipité lourd, volumineux et jaune, qui est cristallisé dans l'eau bouillante avec adjonction d'un peu de charbon animal.

Quelques fois la cristallisation n'a pas lieu; alors, il suffit d'ajouter un cristal de l'acide ou d'agiter le liquide pour obtenir la cristallisation.

On obtient ainsi l'acide en petites feuilles blanches à reflets nacrés; par l'évaporation de sa solution acétique il cristallise sous la forme de cubes.

L'acide est facilement soluble dans l'eau chaude, l'éther acétique, l'acide acétique, l'alcool et l'acide sulfurique, peu soluble dans l'éther, pas dans l'eau froide, la benzine, la ligroïne et le sulfure de carbone.

Le point de fusion de l'acide pur est à 163°. Séché à 100° ou dans l'exsiccateur il donnait les résultats suivants:

Calculé pour $C_{11}H_9NO_6$		Trouvé
C	52.58	52.86
H	3.58	3.87
N	5.57	5.55

La solution alcaline des acides fut traitée avec l'acide

chlorhydrique et le précipité bouilli avec l'eau de baryte. L'acide paranitrophénylparaconique forme le paranitrophénylitamalate de baryte qui est insoluble dans l'eau chaude, tandis que dans le filtratum chaud on a un sel soluble, qui cristallise. On ajoute à chaud l'acide chlorhydrique, et l'acide précipité, traité pour la seconde fois de la même manière, donne un acide qui fut cristallisé par l'alcool et qui avait le point de fusion 238°, qui est exactement celui de l'acide paranitrobenzoïque.

En outre, il s'était encore formé dans la réaction une petite quantité d'un acide insoluble qui augmentait à mesure que la température de la réaction était plus élevée.

Cet acide fut dissous dans l'ammoniaque; la solution ammoniacale bouillie avec du charbon animal et précipitée par l'acide sulfurique étendu. Le précipité cristallisé une fois de l'alcool fondait de 286°—287°.

Cet acide avait toutes les qualités de l'acide paranitrocinnamique. (M. Tiemann a trouvé pour point de fusion 286°).

De 30 grammes d'aldéhyde paranitrobenzoïque j'ai obtenu 32 grammes de l'acide nitrophénylparaconique, 6 grammes de l'aldéhyde non-changé 0 . 3—0 . 4 gr. de l'acide paranitrobenzoïque et 1 . 3 gr. de l'acide nitrocinnamique.

Paranitrophénylitamalate de baryte.

J'ai bouilli l'acide avec de l'eau de baryte, dans un ballon fermé par une soupape de Bunsen.

L'acide se dissout d'abord entièrement avec une couleur rouge bordeaux en formant le nitrophénylparaconate de baryte soluble; mais, au bout de quelques minutes déjà, il se produit une séparation de petits cristaux blancs qui augmente rapidement.

On chauffe jusqu'à ce que la couleur rouge ait disparu, ce qui prend environ dix minutes, puis on laisse se déposer le sel de baryte qui est insoluble dans les dissolvants ordinaires, on filtre rapidement pour qu'il ne se forme pas de carbonate de baryte, et on lave le sel avec de l'eau

bouillie. On peut préparer le même sel en dissolvant l'acide paranitrophénylparaconique dans l'ammoniaque concentrée et en faisant bouillir cette solution avec le chlorure de barium :

0.3788 gr. du sel donnèrent 0.2173 gr. $BaSO_4$.

Calculé pour $C_{11}H_9NO_7Ba$		Trouvé
Ba	33.91	33.73

Les paranitrophénylparaconates ont été préparés de la même manière que les métanitrophénylparaconates.

Le paranitrophénylparaconate d'argent est insoluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude. Après une cristallisation par l'eau on obtient des aiguilles :

0.3182 gr. du sel donnèrent 0.0964 gr. d'argent.

Calculé pour $C_{11}H_8NO_6Ag$		Trouvé
Ag	30.17	30.29

Paranitrophénylparaconate de cuivre.

Le sel est cristallisé par l'eau.

Pour l'analyse il faut le chauffer prudemment sans quoi il se décompose avec détonation.

0.2662 gr. donnèrent 0.0360 CuO.

Calculé pour $(C_{11}H_8NO_6)_2Cu$		Trouvé
Cu	11.19	10.77

Les acides nitrophénylparaconiques sont de forts acides. En chauffant l'acétate de soude avec l'acide nitrophénylparaconique on reconnaît l'acide acétique par l'odeur et l'acide nitrophénylparaconique est dissous entièrement comme sel sodique.

Pour les questions théoriques qui seront traitées subséquemment il était important de savoir si un nitrophényl-

itamalate peut exister en solution à côté de l'acide acétique.

L'expérience a démontré que ce n'est pas le cas.

Une solution de l'acide nitrophénylparaconique dans l'ammoniaque concentrée donne un précipité avec le chlorure de barium en formant par double décomposition: le nitrophénylitamalate de baryte insoluble.

Quand la solution ne contient plus de nitrophénylitamalate, il ne se forme pas de précipité avec le chlorure de barium parce que le nitrophénylparaconate de baryte est facilement soluble.

On peut donc facilement constater la présence d'un sel de l'acide nitrophénylitamalique à côté d'un nitrophénylparaconate à l'aide de chlorure de barium.

En chauffant une solution de l'acide nitrophénylparaconique dans l'ammoniaque concentrée avec l'acide acétique, il ne se forme plus de précipité avec le chlorure de barium, par conséquent les nitrophénylitamalates sont décomposés par l'acide acétique en nitrophénylparaconates.

L'acide paranitrophénylitamalique peut exister à l'état libre.

L'aptitude des acides γ-hydroxylés à former un lactone, avec dégagement d'eau, est si grande que la plupart de ces acides n'existent pas à l'état libre. Par exemple l'acide phénylitamalique ne peut pas exister [1]).

Par contre l'acide nitrophénylitamalique peut exister à l'état libre.

J'ai décomposé le paranitrophénylitamalate de baryte avec de l'acide chlorhydrique froid puis j'ai agité avec l'éther. Après l'évaporation spontanée de l'éther, il restait un acide jaune amorphe. Au moment où je commençais à chauffer

---

1) Fittig et Jayne, Liebig's Annalen **216**, page 113.

cet acide dans un tube capillaire j'observais un dégagement d'eau, de sorte, qu'en chauffant davantage l'acide était pour la majeure partie dissous dans l'eau. En maintenant quelque temps la température à 100°, le contenu du tube capillaire redevenait solide et fondait à 163°. Cet acide cristallisé dans l'eau donnait tout de suite l'acide nitrophénylparaconique.

J'ai dissous cet acide dans l'ammoniaque étendue et froide, et, en y ajoutant du chlorure de barium, j'obtins en abondance le précipité du nitrophénylitamalate de baryte, tandis qu'une expérience parallèle me convainquit que l'acide paranitrophénylparaconique, dissous dans cette même ammoniaque étendue ne donnait pas de précipité avec le chlorure de barium.

Vu l'instabilité de ce corps et sa formation par l'évaporation de l'éther on ne pourrait pas attendre de bons dosages d'eau.

Voici une analyse juste que je ne voudrais pas communiquer sans mentionner que dans d'autres analyses j'ai trouvé jusqu'à deux $^0/_0$ de trop peu ou de trop.

0.3826 gr. donnèrent, en étant chauffé à 100°, une perte de 0.0251 gr. d'eau.

Pour l'équation:

$$C_{11}H_{11}O_7N = C_{11}H_9O_6N + H_2O$$

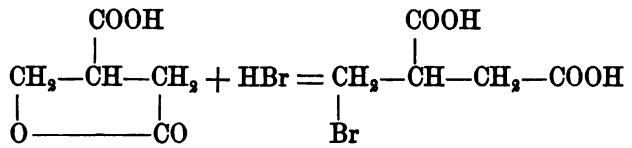
On a:

Calculé	Trouvé
6.71.	6.56.

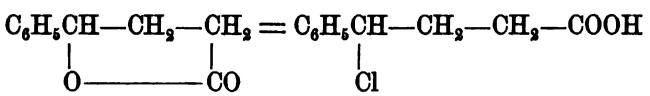
L'ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES NITROPHÉNYLPARACONIQUES.

L'acide phénylparaconique n'a pas encore été éthérifié. Un pareil essai offrirait un certain intérêt pour constater de quelle manière cet acide se comporte alors.

Il a été constaté par M. Swarts [1]) que l'acide paraconique en le traitant avec l'acide bromhydrique donne l'acide itabromopyrotartrique en ouvrant le noyau lactonique:



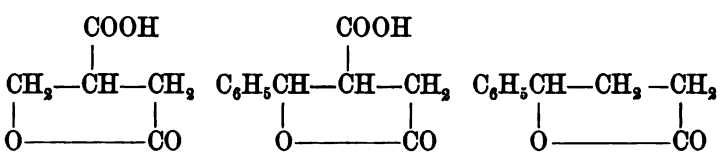
M.M. Fittig et Morris [2]) trouvaient de même que la phénylbutyrolactone donne avec les acides chlor-, brom- ou iodhydrique les produits d'addition: l'acide phénylchloro-, bromo- ou iodobutyrique:



Récemment M. Bredt [3]) a demontré que dans quelques cas des lactones qui ne sont pas ouvertes par les acides halogéniques seuls, le sont facilement en solution alcoolique.

L'isocaprolactone donne en solution alcoolique avec l'acide chlorhydrique, l'éther de l'acide γ-chlorisocapronique.

L'acide phénylparaconique a évidemment dans sa constitution une grande analogie avec l'acide paraconique et la phénylbutyrolactone:



acide paraconique — acide phénylparaconique — phénylbutyrolactone

Cependant les essais faits avec l'acide nitrophénylparaconique nous montrent qu'il y a une grande différence dans

---

1) Bulletin de l'Académie Belge **24**, pag. 44.

2) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschafft, **17**, pag. 202.

3) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschafft, **19**, pag. 513.

la solidité du noyau lactonique (puisqu'il est bien probable que ces essais faits avec les acides nitrophénylparaconiques, donneront les mêmes résultats en les appliquant à l'acide phénylparaconique).

Une solution méthylalcoolique de l'acide méta- ou para-nitrophénylparaconique fut saturée avec l'acide chlorhydrique gazeux, jusqu'à ce que le gaz chlorhydrique passât inabsorbé.

Après y avoir ajouté de l'eau il s'est séparé un corps gluant. En évaporant l'alcool ce même corps reste, il ne se laisse pas distiller; à — 12° il ne se solidifie pas. Ce corps retient avec beaucoup d'énergie l'acide chlorhydrique; cependant placé dans le vide au-dessus de la potasse caustique et de l'acide sulfurique, il ne contient plus de chlore, au bout d'environ une semaine. Il ne me semble pas probable qu'il se soit formé un produit d'addition si peu stable.

Le noyau lactonique est donc resté intact, et dans cet acide il est plus stable qu'il ne l'est dans l'acide paraconique ou dans la phénylbutyrolactone.

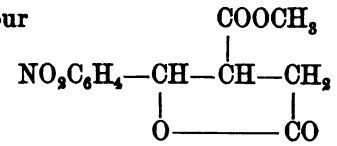
Il est très-difficile de purifier cette huile des petites quantités de résine qu'elle renferme. Je l'ai dissoute à plusieurs reprises dans l'éther, la benzine, le chloroforme et j'ai fait bouillir la solution dans le chloroforme avec du charbon animal sec; puis j'ai fait évaporer les dissolvants dans le vide au dessus de la paraffine et de l'acide sulfurique.

Les analyses des substances traitées de cette façon, ne donnaient pas encore de nombres très-exacts, seulement elles nous donnent une sûreté suffisante — que ce corps est l'éther méthylique de l'acide nitrophénylparaconique.

Les deux analyses sont de préparation différente; la première de l'éther métanitrophénylparaconique, l'autre celle de l'acide paranitrophénylparaconique.

I. 0.2306 gr. donnèrent 0.0998 H_2O et 0.4647 CO_2.
II. 0.4462 „ „ à 762.3 m.m. et 17° 18.8 c.c. d'azote.
III. 0.2351 „ „ 0.0978 H_2O et 0.4624 CO_2.
IV. 0.2270 „ „ à 780 m.m. et 18°.2 9.80 c.c. d'azote.

Calculé pour



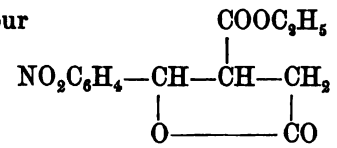
		Trouvé			
		I.	II.	III.	IV.
C	54.34	54.95	—	54.80	—
H	4.15	4.80	—	4.63	—
N	5.28	—	4.93	—	5.12

Le paranitrophénylparaconate d'éthyle fut préparé en chauffant la solution alcoolique de l'acide paranitrophénylparaconique avec l'acide sulfurique concentré.

L'éther a les mêmes qualités physiques que l'éther méthylique et il fut purifié de la même manière.

0.2194 gr. donnèrent 0.4453 gr. CO_2 et 0.1040 H_2O.

Calculé pour



		Trouvé
C	55.91	55.35
H	4.66	5.27

Ces éthers sont solubles dans la benzine, l'éther, l'acide sulfurique et le chloroforme. Ils ont une odeur agréable rappelant celle de la menthe.

L'observation que par l'entrée du groupe carboxyle dans le noyau lactonique (comparez avec la phénylbutyrolactone et l'acide phénylparaconique), la manière, dont ce noyau se comporte vis-à-vis des acides halogéniques, est modifiée, en ce sens que le noyau lactonique est devenu plus stable — cette observation dis-je, résulte également d'autres recherches que des miennes.

Tandis que, comme M. Bredt [1]) l'a démontré, dans l'isocaprolactone, le noyau lactonique est ouvert à l'aide de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, le noyau lactonique reste intact dans les essais parallèles avec l'acide térébinique [2]) qui est dans le même rapport vis-à-vis de l'isocaprolactone que l'acide phénylparaconique vis-à-vis de la phénylbutyrolactone, étant l'acide carboxylé de l'isocaprolactone.

LA RÉDUCTION DES ACIDES NITROPHÉNYLPARACONIQUES.

Ces acides sont réduits à l'aide de l'étain et de l'acide chlorhydrique concentré; la réaction se produit en peu de temps avec violence à la température ordinaire.

Lorsque la réaction est finie on dissout le produit dans l'eau et on précipite de la solution étendue à chaud l'étain au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Après avoir filtré du sulfure d'étain on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il soit réduit à un petit volume.

Au commencement je ne pouvais pas réussir à isoler de corps cristallisé. En laissant la solution concentrée trop longtemps sur le bain-marie, le corps dissous se décomposait et je n'obtenais que de la résine. Dans plusieurs expériences je plaçai la solution dans un exsiccateur vide d'air au dessus de la potasse caustique et de l'acide sulfurique, mais l'acide chlorhydrique restait dans la combinaison et le liquide ne cristallisait pas. Les essais faits pour isoler l'acide amidophénylparaconique au moyen de bases ou d'acides ne donnaient aucun bon résultat.

M. Baum dans son travail sur la coniïne donne une (Ber. 1886, Heft 5) méthode selon laquelle il a isolé plusieurs acides amidés de leur solution chlorhydrique au moyen du

---

1) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft, **19**, pag. 513.

2) Roser, Liebig's Annalen, **220**, pag. 255.

chlorure de benzoyle, ce qui donne des combinaisons benzoyliques.

Dans notre cas cette méthode n'est pas applicable puisque une combinaison benzoylique ne se forme pas.

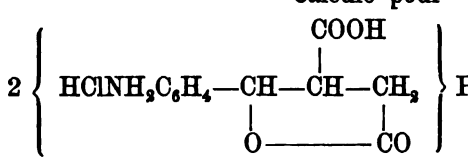
La solution chlorhydrique de l'acide amidophénylparaconique ne donne pas de précipité, ni avec l'acide sulfurique, ni avec les acides iodhydrique, bromhydrique, ou acétique.

La seule forme dans laquelle il est facile d'isoler l'acide c'est celle du chloroplatinate.

La solution concentrée donne avec le chlorure de platine un précipité jaune clair qui fut lavé par l'alcool absolu et l'éther.

I. 0.2350 gr. donnèrent 0.0531 gr. Pt.
II. 0.4127 „ „ 0.0936 „ „

Calculé pour



		Trouvé I.	Trouvé II.
Pt	22.79	22.60	22.70

Ce chloroplatinate se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Il est insoluble dans la benzine, l'éther et le chloroforme.

Le chlorure d'or ne donnait pas de précipité.

Si l'on neutralise la solution de l'acide chlorhydro-amidophénylparaconique avec le carbonate de soude ou l'ammoniaque, on observe un moment un certain précipité.

Il se dissout cependant tout de suite, et, comme avant que tout l'acide amidé chlorhydrique soit décomposé par le carbonate de soude, l'acide amidé libre se dissout comme sel sodique, on ne réussit pas à isoler l'acide libre. Si l'on ajoute à la solution une base plus faible, comme de l'eau de chaux, on peut, en prenant peu des bases, isoler le précipité.

Il contient de la chaux et c'est sans doute un sel de chaux.

En le faisant bouillir avec de l'eau il se décompose en un corps amorphe brun.

L'acétate de soude donne comme le carbonate, un précipité qui se dissout instantanément dans l'acide acétique.

La réduction réussit également par l'acide iodhydrique. A la température du bain-marie, elle est incomplète, mais en chauffant dans des tubes scellés à 130°, elle est complète. On trouve une quantité d'iode qui s'est séparée par la réaction. On ne peut faire évaporer cette solution iodhydrique, car chauffée au bain-marie, elle se décompose avec dégagement d'iode.

J'avais fait cette réduction pour tâcher d'isoler l'acide amidophénylparaconique sous forme d'un sel soluble avec les oxydes de plomb, de cuivre, et de mercure, mais ces sels furent précipités avec les iodures.

Je revenais alors à la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique, et après beaucoup d'expériences sans succès, j'ai réussi enfin à isoler les acides chlorhydro-amidophénylparaconiques. Voici comment:

Après que l'on a précipité l'étain comme sulfure, il faut concentrer rapidement la solution, d'abord sur la flamme, ensuite au bain-marie. La liqueur devient toujours plus gluante et à la fin on a une solution chlorhydrique très-concentrée. Si on laissait la capsule à ce moment là, plus longtemps sur le bain-marie, tout se décomposerait.

A la suite de quelques expériences on arrive à savoir le moment où le liquide est devenu assez épais pour qu'il faille l'enlever du bain-marie. Alors on place la capsule dans l'exsiccateur vide d'air au dessus de la potasse et de l'acide sulfurique.

Avec l'acide chlorhydrométa-amidophénylparaconique la cristallisation se produisait quelques fois, au bout de plusieurs semaines.

Cependant, dans la plupart des cas, et toujours quand j'avais réduit l'acide paranitrophénylparaconique, la masse restait sirupeuse. Quand elle ne dégage plus de vapeurs

d'acide chlorhydrique, on place la capsule dans une étuve qu'on chauffe entre 60—70°. Par ce moyen, l'acide chlorhydrique et l'eau sont volatilisés et l'on obtient de petits cristaux de l'acide chlorhydro-amidophénylparaconique. Quand on n'évapore pas tout à fait la solution, l'acide chlorhydro-méta-amidophénylparaconique cristallise par grands groupes de cristaux en forme de prismes.

Ces cristaux sont insolubles dans la benzine, le chloroforme et l'éther. Dans l'eau et l'alcool ils se dissolvent très facilement. Ils sont très hygroscopiques. La solution alcoolique, quand l'alcool n'a pas été absolu, donne, étant évaporée une huile de vilaine apparence.

L'acide dissous dans l'alcool est précipité à l'état huileux par l'éther et la ligroïne. Il ne se laisse pas distiller.

Lorsqu'on chauffe l'acide rapidement, il se carbonise; si on le chauffe dans un tube capillaire il se décompose entre 200—205°.

Les essais faits dans le but de diazoter ces acides ont échoué, vu l'extrême facilité de décomposition de ces corps.

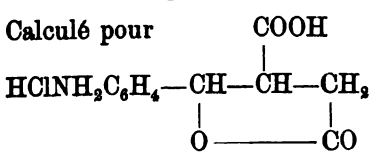
Après que j'ai obtenu les acides de la manière décrite ci-dessus, ils furent lavés avec un mélange d'éther et d'alcool absolu et ensuite analysés.

Acide chlorhydrométa-amidophénylparaconique.

I. 0.2295 gr. donnèrent 0.4330 CO_2 0.1083 H_2O.

II. 0.2212 gr. donnèrent à 721 m.m. et 16° 10.4 c.c. d'azote.

Calculé pour

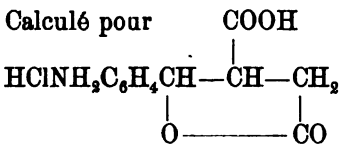


		Trouvé I.	Trouvé II.
C	51.36	51.03	—
H	4.67	5.24	—
N	5.45	—	5.20

Acide chlorhydropara-amidophénylparaconique.

I. 0.1547 gr. donnèrent 0.0087 H_2O et 0.2863 CO_2
II. 0.2244 „ „ à 15° et 713 m.m. 11.8 c.c. d'azote
III. 0.1243 „ „ 0.0217 gr. de AgCl

Calculé pour



		Trouvé		
		I.	II.	III.
C	51.36	50.47	—	—
H	4.67	5.61	—	—
N	5.45	—	5.76	—
Cl	13.61	—	—	13.23

RÉACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR L'ACIDE MÉTANITROPHÉNYLPARACONIQUE.

Il y a quelques mois que M.M. Victor Meyer [1]) et Münchmeyer ont démontré que la phénylhydrazine s'unit avec le phtalide et c'était le premier exemple de la réaction entre la phénylhydrazine et une lactone. Il y a de même réaction entre l'acide nitrophénylparaconique et la phénylhydrazine. Quand on chauffe pendant une $^1/_2$ heure une molécule de l'acide métanitrophénylparaconique avec une molécule de phénylhydrazine dans un bain d'huile à 130° on observe un dégagement d'eau qui se condense dans un petit tuyau latéral. Si l'on verse le produit dans une capsule il devient solide et forme une masse hyaline brune. On la lave à froid avec de l'acide acétique très-étendu et puis avec de l'eau chaude.

Le corps fond sous l'eau, mais quand il est pur, il devient

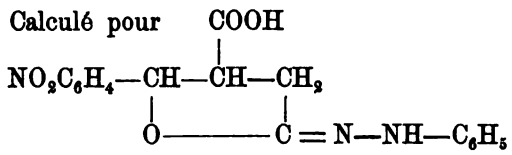
---

1) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, 19, pag. 1706.

vite solide. Il peut être chauffé dans un tube capillaire à 130°. Entre 130—132° il fond en se décomposant.

I. 0.1607 gr. donnèrent 0.3582 gr. CO_2 et 0.776 H_2O
II. 0.1844 „ „ 0.4097 CO_2 et 0.0748 H_2O
III. 0.1136 „ „ à 13°.5 et 715 m.m. 13.2 c.c. d'azote

Calculé pour



		Trouvé		
		I.	II.	III.
C	60.00	60.70	60.59	—
H	4.39	5.36	4.50	—
N	12.32	—	—	12.87

La préparation de l'acide orthonitrophénylparaconique n'offrait pas grand interêt; cependant dans l'espoir qu'on pourrait le distiller et le transformer en nitronaphtol, j'ai fait la réaction de Perkin avec une huile qu'on obtient à côté de l'aldéhyde métanitrobenzoïque par la nitration de l'huile d'amandes amères.

Selon les expériences de M. Rudolph [1]) et de M.M. Friedländer et Henriques [2]) cette huile contient de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque, et quoiqu'aucun de ces chimistes n'ait réussi à en isoler l'orthonitrobenzaldéhyde pure, M.M. Friedländer et Henriques ont démontré que cette huile donne beaucoup de réactions de l'aldéhyde pure, par exemple la réaction connue de l'indigo. En effet la réaction de Perkin réussit avec cette huile quand on l'a purifiée et bien séchée. L'acide qu'on obtient, fond irrégulièrement entre 143 et 160°.

---

1) Berichte d. D. chem. Ges. **14**, p. 2802.
2) Berichte d. D. chem. Ges. **15**, p. 2105 et 2573.

Pour m'assurer que la réaction ne s'était pas faite avec de l'huile d'amandes amères non nitrée, qui aurait donné de l'acide phénylparaconique, j'ai fait un dosage d'azote qui montrait que c'était en tout point de l'acide nitré.

0.2194 gr. donnèrent à 19° et 780 m.m. 10.95 c.c. d'azote.

Calculé pour $C_{11}H_9NO_6$		Trouvé
N	5.57	5.92

Il s'est donc formé un mélange des acides nitrophénylparaconiques. L'acide ne se laisse pas distiller. Je n'ai pas isolé l'acide orthophénylparaconique à l'état pur, attendu que je n'avais pas d'intérêt à pousser plus loin mes recherches sur ces produits, et surtout puisque l'acide orthonitrophénylparaconique ne se forme qu'en petite quantité.

Une observation superficielle pourrait faire croire qu'il existe une différence entre la réaction de l'huile d'amandes amères avec le succinate de soude et l'anhydride acétique, et la réaction analogue avec l'aldéhyde nitrée en ce que, dans cette réaction, M.M. Fittig et Jayne ont trouvé à côté de l'acide phénylparaconique, l'acide phénylisocrotonique et la phénylbutyrolactone, tandis que mes expériences ont demontré que ces produits accessoires qu'on pourrait s'attendre à obtenir sous forme nitrée par la réaction de l'aldéhyde nitrobenzoïque, ne se sont pas formés.

Or l'étude exacte de la réaction amène à la conclusion, que cette différence apparente n'est que la conséquence naturelle de la marche de la réaction.

J'ai mentionné plus haut les recherches de M.M. Fittig et Jayne, dans lesquelles il a été démontré que, dans la réaction entre l'aldéhyde benzoïque, le succinate de soude et l'anhydride acétique à une température de 100°, le seul produit formé était l'acide phénylparaconique, mais que cet acide se décompose par la chaleur dans les corps que ces savants trouvaient comme produits accessoires dans la réaction, à une température plus élevée.

En étudiant les qualités des acides nitrophénylparaconiques

nous avons trouvé que ces acides sont complètement stables dans les conditions où ils se forment dans la réaction; j'ai démontré que la chaleur ne peut pas les transformer et qu'à la température de leur décomposition ils sont carbonisés en même temps. L'anhydride acétique ne réagit pas non plus sur les acides. Par conséquent, l'acide nitrophénylparaconique doit être le seul produit de la réaction. (La formation de petites quantités d'acide nitrocinnamique s'explique d'elle-même).

Il y a donc une analogie parfaite entre les résultats obtenus par M.M. Fittig et Jayne, et ceux que j'ai trouvés dans mes études; et ces expériences faites par la réaction des aldéhydes nitrobenzoïques affirment de nouveau la juste conception que M. Fittig a eue de cette réaction, quant à son analogie avec la formation de l'aldol.

Ces travaux ont été commencés dans le laboratoire de M. le Prof. Liebermann à Berlin, et terminés à Genève dans le laboratoire de M. le Prof. Graebe.

Qu'il me soit permis ici, d'exprimer à ces savants éminents mes hommages de respect et de reconnaissance, pour leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mes recherches.

Etude sur la réaction de M. Perkin,

PAR H. W. SALOMONSON.

Quoiqu'un grand nombre d'expériences aient été faites dans le but de trouver une explication rationnelle à la marche de la réaction de M. PERKIN, — pour ne mentionner que la longue série des travaux de M. FITTIG et de ses élèves, et de M. PERKIN, — on n'en a pas encore trouvé une solution parfaite, unanimément adoptée. La réaction a été considérée depuis sa découverte par M. PERKIN en 1877, de plusieurs manières différentes.

Je ne veux pas rappeler ici les phases par lesquelles les théories de cette réaction ont déjà passé, il suffit d'indiquer qu'elle est envisagée aujourd'hui tout différemment par les deux savants les plus compétents dans cette question M. PERKIN et M. FITTIG. En traitant une aldéhyde avec un anhydride et le sel sodique d'un acide gras, la réaction se produit d'après M. PERKIN [1]) entre l'aldéhyde et l'anhydride, et d'après M. FITTIG [2]) entre l'aldéhyde et le sel sodique, et la plupart des chimistes ont admis ce dernier point de vue. M. FITTIG considère, comme principal appui de cette opinion, le fait qu'on peut remplacer l'anhydride de l'acide, dont le

---

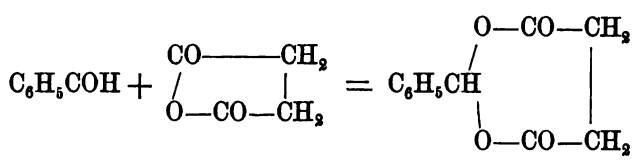
1) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft. **19**, Extraits pag. 346. Journal of the chemical Society. 1886, I, 318—328.

2) Annalen d. Chemie und Pharmacie, **228**.

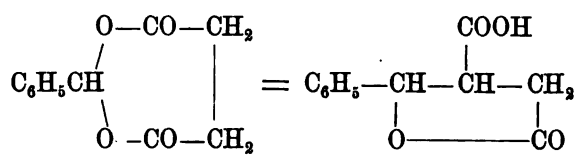
sel sodique entre en réaction avec l'aldéhyde, par l'anhydride acétique; et que d'après les expériences de M. Stuart [1]) les sels sodiques des acides, dont l'anhydride n'existe pas, par exemple le malonate et l'isosuccinate de soude, donnent les mêmes réactions avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de l'anhydride acétique, ou même de l'acide acétique glacial. MM. Perkin et Tiemann [2]) admettent que, dans la réaction entre l'aldéhyde benzoïque, l'anhydride acétique et le succinate de soude, il y a double décomposition entre le succinate de soude et l'anhydride acétique, et il va sans dire que des deux côtés on a cherché à fournir des preuves, chacun en faveur de son opinion.

Dans un essai, publié il y a quelques mois, M. Perkin [3]) soutient ses explications d'autrefois, et il donne de nouvelles preuves qui nous forcent à admettre, que dans les conditions de ces expériences, la réaction a eu lieu entre l'aldéhyde et l'anhydride.

Mais il y a une autre différence d'une importance beaucoup plus grande entre les vues de M. Perkin et celles de M. Fittig. D'après M. Perkin, la réaction entre l'anhydride succinique et l'aldéhyde benzoïque a lieu dans le sens suivant:

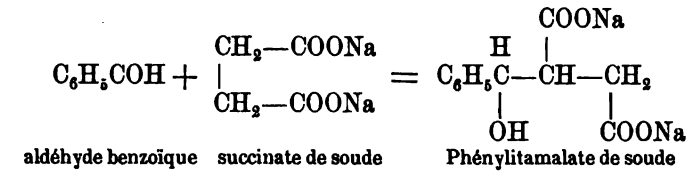


Ce produit intermédiaire se transformerait, par un changement intramoléculaire en acide phénylparaconique:



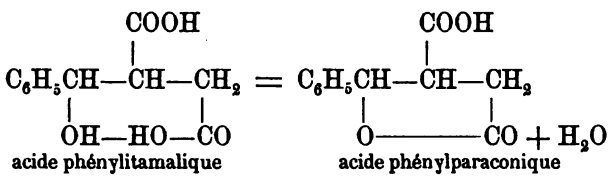
1) Berichte der Deutschen chem. Ged. **16**, 1436.
Journ. of the chem. Society 1883, 403.
2) Berichte **15**, 2061.
3) l. c. Journ. chem. Soc. 1886, I.

Cette théorie est en opposition avec les preuves, que M. Fittig a fournies, par une longue série de travaux classiques, que la réaction est analogue à celle de l'aldol de Wurtz:



aldéhyde benzoïque succinate de soude Phénylitamalate de soude

Il se forme donc, d'après M. Fittig, du phénylitamalate de soude, dont l'acide se décompose, avec dégagement d'eau, en acide phénylparaconique:



acide phénylitamalique acide phénylparaconique

Dans mes recherches sur les acides nitrophénylparaconiques [1]), j'ai trouvé un moyen très simple, pour constater dans une solution la présence d'un nitrophénylitamalate à côté d'un nitrophénylparaconate, à l'aide du chlorure de barium. La formation d'un nitrophénylitamalate pourrait confirmer la justesse des vues de M. Fittig, puisque, d'après M. Perkin, il ne se forme que de l'acide, ou un sel de l'acide nitrophénylparaconique.

Mais comme les expériences consignées dans ma communication précédente ont démontré que le nitrophénylitamalate de soude, quand même il se serait formé, aurait été transformé par l'acide acétique, en nitrophénylparaconate de soude, on pourrait s'attendre à ce que le chlorure de barium ne donnerait pas de précipité dans une solution du produit de la réaction. L'expérience l'a confirmé. Donc pour éviter une transformation d'un phénylitamalate par l'acide acétique, j'ai essayé de faire la réaction entre l'aldéhyde benzoïque et le

1) ci-devant.

succinate d'éthyle, en présence d'anhydride acétique, à une température de 125°, 140°, 180° et de 200°, chaque fois pendant 6 heures.

Il n'y avait pas de réaction.

D'après les vues de M. Fittig, il n'y a pas de raison pour que le sel sodique de l'acide succinique ne puisse pas être remplacé par l'éther succinique.

Ensuite j'ai essayé de faire la réaction entre l'aldéhyde nitrobenzoïque et le succinate de soude, dans les conditions les plus diverses, mais toujours j'ai trouvé que, sans la présence de l'anhydride acétique, la réaction ne réussit pas. J'ai chauffé dans des tubes scellés à une température de 180°—200°, l'aldéhyde méta- et paranitrobenzoïque avec le succinate de soude et l'acide acétique glacial. Comme seul produit, j'ai trouvé une petite quantité d'un acide, qui fondait à 285° et qui était sans doute l'acide nitrocinnamique: de l'acide nitrophénylparaconique, il n'y avait nulle trace.

Ces derniers faits nous apprennent à connaître les limites, en dehors desquelles la réaction de M. Perkin n'a plus lieu.

Dans cette réaction, on ne peut pas remplacer l'anhydride acétique par l'acide acétique, ni le succinate de soude par le succinate d'éthyle. La condition essentielle de la réussite de cette réaction doit donc être cherchée dans la présence simultanée de l'anhydride et du sel sodique. Il est donc probable que la réaction n'est pas une réaction simple, soit entre l'aldéhyde et l'anhydride, soit entre l'aldéhyde et le sel sodique, mais bien entre ces trois corps conjointement.

A propos de ce fait se pose la question, de savoir quelle influence l'anhydride excerce sur le sel sodique, et il me paraît qu'on ne s'en est pas rendu compte suffisamment.

Pour bien comprendre la réaction de M. Perkin, il est important avant tout, de savoir à quel degré il y a transformation entre le succinate de soude et l'anhydride acétique, quand on laisse de côté la présence de l'aldéhyde.

Il a été constaté par M. Perkin [1]) qu'à une température de 100°, il se forme de l'anhydride succinique, par la réaction entre l'anhydride acétique et le succinate de soude, et une pareille transformation entre 120° et 150° a été utilisée par M. Anschütz [2]) pour la préparation de l'anhydride succinique.

Cependant j'ai trouvé qu'à 100° cette transformation n'est pas très-considérable.

Ce cas est évidemment un exemple des transformations limitées dont M. van 't Hoff [3]) a fait ressortir l'importance.

A une certaine température, il existe entre l'anhydride acétique et le succinate de soude un équilibre chimique, dans lequel ces deux corps et leurs produits de transformation existent en quantités bien déterminées.

Pour exprimer cet état d'équilibre, représentons le par la formule suivante:

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} CH_2-COONa \\ | \\ CH_2-COONa \end{matrix} \rightleftarrows 2\,CH_3COONa + \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O$$

La quantité relative de ces quatre corps resterait stable à une certaine température, sinon l'aldéhyde excercerait une influence, que M. van 't Hoff appelle influence perturbatrice, parce que, en entrant en réaction chimique avec un de ces corps, l'équilibre entre les trois autres sera rompu, et il se formera de nouveau une certaine quantité de ce corps, qui entrera à son tour en réaction avec l'aldéhyde.

On ne pourrait expliquer pourquoi l'anhydride acétique ne peut être remplacé par l'acide acétique, et encore moins pourquoi le succinate d'éthyle ne peut entrer en réaction, comme le succinate de soude, si l'on admettait que la réaction eût lieu entre le sel sodique et l'aldéhyde.

Tous ces faits s'expliquent facilement, en admettant que la réaction a lieu entre l'aldéhyde et l'anhydride succinique.

---

1) Journ. chem. Society 1886.

5) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 10, p. 1881.

3) Van 't Hoff. Etudes de dynamique chimique.

Dans la réaction entre l'aldéhyde benzoïque, le succinate de soude et l'anhydride acétique, l'aldéhyde ne trouvera toujours qu'une partie de l'anhydride succinique, formé par la double décomposition du succinate de soude et de l'anhydride acétique; mais, à mesure que cette quantité diminue, par la réaction chimique entre l'aldéhyde et l'anhydride succinique, il s'en formera une nouvelle quantité par l'équilibre mobile. L'anhydride qui entre en réaction, sera donc toujours à l'état naissant durant toute la réaction et dans ce fait, il me semble qu'il faut voir la raison pour laquelle il est nécessaire d'employer l'anhydride et le sel sodique en même temps.

Selon ce principe nous trouvons une explication très simple du fait qu'il est avantageux de remplacer les anhydrides des acides gras (que M. Perkin a fait réagir avec les sels sodiques du même acide, dans ce cas donc, l'anhydride succinique) par l'anhydride acétique [1]). Dans le premier cas, l'anhydride qui entre en réaction est formé tout prêt, et non pas, comme dans l'emploi de l'anhydride acétique, à l'état naissant.

Nous aurons expliqué en même temps pourquoi le succinate de soude ne peut pas être remplacé par le succinate d'éthyle. En effet, l'anhydride acétique et le succinate d'éthyle étant indifférents l'un pour l'autre, il n'y a plus entre ces deux corps de transformation partielle qui mette l'anhydride succinique à l'état naissant.

Il faudrait donc une avidité de l'aldéhyde benzoïque assez grande pour qu'il s'unisse directement avec le succinate d'éthyle. Or, comme les expériences de M. Fittig et celles que j'ai décrites ci-devant ont demontré que l'avidité de l'aldéhyde benzoïque pour le succinate de soude, en présence de l'acide acétique glacial, n'est pas assez grande, même à une température de 200°, pour qu'il entre en réaction, il est facile de comprendre que l'avidité de l'aldéhyde benzoï-

---

1) Fittig und Jayne, Liebig's Annalen d. Chemie und Pharmacie **216**, p. 97.

que n'est pas suffisante non plus, pour le succinate d'éthyle en présence de l'anhydride acétique, qui avec ce corps, reste neutre, comme l'acide acétique l'est dans le premier cas.

Tout en admettant donc que la réaction ait lieu, dans les cas mentionnés ci-dessus, entre l'aldéhyde et l'anhydride on ne peut pas nier la possibilité, que dans d'autres cas, elle ait lieu entre l'aldéhyde et le sel sodique.

A 200°, on réussit à produire une réaction entre l'aldéhyde benzoïque et le propionate de soude, en présence de l'acide acétique; mais surtout les sels sodiques des acides qui contiennent deux groupes carboxyles à un atome de carbone, comme le malonate et l'isosuccinate de soude, entrent directement en réaction avec l'aldéhyde, avec une facilité remarquable.

Ce fait est du reste analogue à plusieurs autres réactions de pareils acides, qui nous montrent que les atomes d'hydrogène, liés au même atome de carbone auquel sont liés les deux groupes carboxyles, sont très-mobiles.

Or pour mettre la théorie en harmonie avec tous ces faits, je crois qu'on ne pourra plus admettre que la réaction de M. Perkin puisse s'accomplir seulement entre l'aldéhyde et le sel sodique, ni exclusivement entre l'aldéhyde et l'anhydride, mais qu'il faudra admettre, que, dans les réactions entre une aldéhyde, un sel sodique et l'anhydride acétique elle a lieu entre l'aldéhyde et l'anhydride de la manière que je viens de l'exposer en détails. Mais si l'on choisit les conditions de l'expérience de telle sorte que la réaction ne puisse avoir lieu qu'entre l'aldéhyde et le sel sodique, il se présentera quelques cas dans lesquels elle se fera, quoique dans la règle elle ne se produise pas.

En terminant je tiens à faire expressément une réserve. Quoique les opinions développées ici, concordent à peu près avec le point de vue de M. Perkin — elles ne nécessitent pas d'envisager la réaction comme le fait ce savant anglais.

Pour donner une idée nette de la marche de la réaction il est important, avant tout, de bien tenir compte de

l'analogie qui existe entre la réaction de M. Perkin et la formation de l'aldol de Würtz, — analogie qui a été irréfutablement démontrée par les beaux travaux de M. Fittig.

Or, cette vérité, qui est la base fondamentale de tout essai pour expliquer la réaction de M. Perkin, reste en dehors de la question que j'ai traitée.

Sur une nitramine, dérivant de la mésidine,

PAR E. A. KLOBBIE.

Dans son mémoire sur l'action de l'acide azotique sur les anilines mono- et di-alkylsubstituées [1]) ainsi que sur les toluidines alkylsubstituées [2]) M. P. VAN ROMBURGH a démontré que, outre les groupes AzO_2 qui entrent dans le noyau benzénique sur les places ortho et para par rapport au groupe amido, il entre encore un autre groupe nitro, qui d'après les propriétés des substances obtenues, se trouverait dans le groupe amido lui-même.

Quoique cette opinion ait beaucoup de vraisemblance, il était cependant désirable de produire encore plus de faits qui pussent la confirmer.

C'est pourquoi j'ai entrepris, il y a environ deux ans, de préparer une nitramine dérivant de la mésidine, substance dans laquelle les places ortho et para sont occupées par des groupes méthyle, et qui en conséquence ne peut donner, par la nitration, que des dérivés métanitrosubstitués. Nous verrons dans la suite l'influence de cette position sur les propriétés de la nitramine.

Pour me procurer la mésidine, j'ai suivi la méthode de

---

1) Ce Recueil T. II, p. 115.
2) Ce Recueil T. III, p. 392.

M. Ladenburg [1]) en partant du mésitylène bouillant entre 161 et 165 degrés centigrades.

Ce carbure d'hydrogène, en l'introduisant peu à peu dans l'acide azotique fumant (P.S. 1.5) refroidi, donne naissance au dinitromésitylène, que l'on sépare d'un peu de trinitromésitylène en le recristallisant par l'alcool bouillant, dans lequel le trinitromésitylène est très-peu soluble. Avec l'acide azotique du poids spécifique mentionné, il ne se forme que des traces de mononitromésitylène.

La conversion du dinitromésitylène en nitromésidine exige beaucoup de temps d'après M. Ladenburg (pour 100 gr. de dinitromésitylène, 8 à 15 jours). Cette difficulté a été vaincue en introduisant dans des tubes en verre, un volume d'une solution chaude saturée de dinitromésitylène dans l'alcool absolu, et un volume égal d'une forte solution aqueuse de sulfure d'ammonium froide, (préparée en dirigeant alternativement un courant d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque dans de l'eau). Les tubes, scellés à la lampe, furent exposés pendant une ou deux heures à une température de 110° à 115° C.

Après refroidissement, le contenu des tubes est une liqueur brunâtre qui se prend en masse cristalline, aussitôt qu'on la transporte dans un vase en porcelaine pour évaporer l'alcool et l'excès de sulfure d'ammonium. Le résidu, un mélange de nitromésidine et de soufre, extrait avec l'alcool donne une solution qui dépose de la nitromésidine en belles aiguilles jaunes ayant leur point de fusion à 73° C. Cette nitromésidine, en solution alcoolique exposée à un courant d'acide nitreux, puis débarrassée de l'alcool par distillation, me donna du mononitromésitylène.

Il est à regretter que M. Ladenburg n'a pas communiqué les moyens par lesquels il a su amoindrir les grandes pertes dans cette réaction. De 41 grammes de mésitylène je n'ai pu obtenir que 14 grammes de mononitromésitylène.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1874 p. 1133.

Ce dernier fut réduit avec l'étain et l'acide chlorhydrique, réaction qui ne s'effectue que sous l'influence de la chaleur. Après neutralisation avec de la potasse caustique, la liqueur fut plusieurs fois épuisée avec l'éther; celui-ci abandonna de la mésidine, qui, après avoir été débarrassée de l'éther, fut partiellement purifiée par une distillation fractionnée. La fraction de 220°—240° fut recueillie séparément.

La mésidine (10 gr.) fut convertie en diméthylmésidine moyennant l'alcool méthylique (9 gr.) et l'acide chlorhydrique concentré (10 gr.) dans les proportions indiquées par M. Nölting [1]) pour préparer la diméthylorthotoluidine. Le mélange fut chauffé à 220°—230° pendant 48 heures. Après refroidissement à — 10°, le tube fut ouvert, et la liqueur après une addition de potasse caustique en excès, fut épuisée plusieurs fois par l'éther. La diméthylmésidine, d'abord débarrassée de l'éther, distillait à 213°—216° C., tandis que M. A. W. Hofmann a indiqué comme point d'ébullition 213°—214°.

La diméthylmésidine ainsi obtenue, additionnée de son propre volume d'acide sulfurique concentré, dans lequel elle se dissout avec échauffement, mais sans décomposition appréciable, fut versée peu à peu dans un poids d'acide azotique (d'un p.s. de 1.5) dix à douze fois plus grand que le poids de la base. Le mélange qui s'échauffe sans dégager de vapeurs rouges, fut bouilli pendant quelques instants. L'ébullition était accompagnée d'un développement de vapeurs nitreuses. La liqueur acide, en la versant dans de l'eau froide, dépose une substance jaune-pâle, qui fut filtrée à la trompe, et cristallisée par l'alcool absolu bouillant.

Il se sépare de petits cristaux opaques, un peu jaunâtres, qui se dissolvent très difficilement dans l'alcool à froid. Le rendement était satisfaisant (de 41 gr. de mésitylène j'obtins 5 gr. de nitramine) quand on tient compte du grand nombre de transformations que le mésitylène a dû subir.

Voici l'analyse de ces cristaux :

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1878 p. 2279.

0.2525 gr. de substance donnèrent 44.2 c.c. d'azote à 16° C. sous une pression barométrique de 750.1 m.m. à 15° C.

0.2578 gr. de substance donnèrent 0.4008 gr. d'acide carbonique et 0.1009 gr. d'eau,

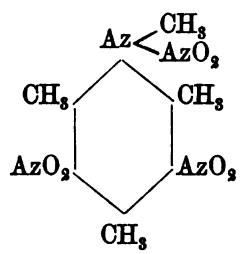
d'où résulte:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{12}Az_4O_6$
C	42.40	42.25
H	4.35	4.23
N	20.08	19.72

La substance contient donc quatre atomes d'azote.

Or la mésidine n'a que deux atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique. En supposant que ces deux atomes aient été substitués par des groupes nitro, le troisième groupe AzO_2 doit avoir pris la place ou d'un groupe méthyle du noyau, ou bien d'un des groupes méthyle qui se trouvent attachés à l'azote du groupe amido.

La première supposition étant très invraisemblable, il ne nous reste qu'à admettre la formule



c'est-à-dire d'une dinitromésitylène-méthylnitramine.

Elle se fond à 137°—138° C. La benzine, l'acétate d'éthyle et l'acétone la dissolvent facilement; l'éther et l'acide acétique n'en dissolvent que peu, et elle est presque insoluble dans l'essence de pétrole.

Bouillie avec de la potasse caustique, elle ne donne ni coloration ni développement de vapeurs ammoniacales. Ici se montre l'influence de la position méta des groupes AzO_2 par rapport au groupe amido.

Tandis que les nitramines avec des groupes AzO_2 dans la

ortho position et para, ou ortho seul, se scindent en amine et phénol sous l'influence de la potasse, ici, où ces groupes se trouvent dans la position méta, il n'y a pas de décomposition du tout. Une réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique, ne m'a pas encore donné de résultats satisfaisants. Une autre réduction avec le sulfure d'ammonium dans un tube scellé à la lampe, et chauffé à 120° C. pendant quelques heures m'a fourni un corps cristallisant par l'alcool en aiguilles jaunes, ayant un point de fusion d'environ 137° C., mais en trop petite quantité pour pouvoir en faire une analyse ou pour l'identifier avec la nitramine. Une répétition de cette réduction a échoué. Pour le moment je ne puis poursuivre cette recherche.

Laboratoire de chimie organique
Leide, Janvier 1887. *de l'université.*

Le point de transition et le point de fusion

PAR J. H. VAN 'T HOFF.

Les considérations théoriques de M. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) me portent à décrire un phénomène que j'avais observé en commençant mes recherches sur le point de transition dans la double décomposition saline [2]). Il s'agit de la transformation du mélange des sulfates sodique et magnésique dans l'astrakanite $(SO_4)_2 MgNa_2 . 4 H_2O$ aux températures inférieures à 21°.6.

Je n'avais pas communiqué cette observation dès le début, parce qu'elle tend à masquer la simplicité véritable du phénomène de transition, simplicité qu'il s'agissait de relever en premier lieu. Toutefois depuis lors cette observation a reçu une certaine importance, parce que d'une part elle m'a paru se rattacher à un procédé industriel, et que d'autre part elle semble réaliser les considérations théoriques citées en commençant.

Un des points de départ que j'avais choisi dans la recherche du point de transition était une particularité concernant

1) Ce Rec. V, 407—410.

2) Ce Rec. V, 255.

l'extraction du sulfate sodique de l'eau mère des salines. Si ce liquide contient ou s'il a reçu par addition une quantité suffisante de sulfates et de magnésie il n'y a qu'à le refroidir pour obtenir le sulfate désiré; or, il n'y a là rien de bien particulier, mais l'indication qui m'avait frappé en rapport avec le but que je poursuivais, était que ce refroidissement doit être porté au-delà de 5°, indication qui fut confirmée par les renseignements obtenus en lieu même, par M. SCHWAB, chimiste aux usines de SOLVAY à Bernburg.

En cherchant l'explication de l'existence d'une telle limite spéciale de température je fus guidé par deux passages, trouvés respectivement chez M. BERTHELOT et dans le manuel de GRAHAM—OTTO.

Le savant français insiste sur ce qu'une même solution concentrée, formée par le mélange de deux sels à base et à acide différents (sulfate de soude + chlorure de magnésie, par exemple), laisse déposer la même base, associée tantôt avec un acide, tantôt avec l'autre, suivant un faible changement dans la température [1]); tandis que le manuel de GRAHAM—OTTO contient l'indication suivante: Danach hat es den Anschein, als ob bei sehr niederer Temperatur nur schwefelsaures Natrium und Chlormagnesium, bei weniger niedriger Temperatur nur schwefelsaures Magnesium und Chlornatrium in der Lösung enthalten seien [2]).

Il me parut possible, en face de ces indications, qu'il s'agissait ici d'un point de transition dans les composés non-dissous, de sorte que le système „chlorure de magnésie et sulfate de soude" stable en-dessous de 5° se transformerait au-dessus de cette température dans le système réci-

---

1) Méc. chim. II, 716.

2) GRAHAM—OTTO—MICHAÉLIS, Natrium, p. 301.

proque en séparant en même temps une partie de son eau de cristallisation. C'est donc cette présomption qu'il s'agissait de contrôler par l'expérience.

Le mélange des sels, chlorure de magnésie et sulfate de soude en rapport moléculaire, dont il fallait étudier la conduite aux environs de 5°, fut introduit dans plusieurs dilatomètres, dans l'espoir que la transformation dont il s'agissait se trahirait par un changement de volume accompagnant. Le réservoir d'un thermomètre gigantesque fut donc rempli du mélange indiqué, en ajoutant ensuite (après évacuation) de l'huile jusqu'à une certaine hauteur dans la tige, hauteur qui pouvait être lue sur un étalon à millimètres. Contre toute attente les essais furent infructueux; rien de particulier ne se présenta dans la dilatation aux environs de 5°, jusqu'à ce que M. VAN DEVENTER, il faut l'avouer, par hasard, mais par un hasard heureux, remplit un dilatomètre du mélange contenant le sulfate de soude et le chlorure de magnésie non en rapport moléculaire, mais une molécule du premier sel sur deux molécules du second. Cette fois le résultat fut des plus décisifs. Vers 5° il se présenta en chauffant une dilatation énorme, tandis qu'en refroidissant l'inverse eut lieu. Je cite comme exemples :

Temp. 1°. Le niveau initial, 134 m.m., descend peu à peu jusqu'à 23 m.m.

Temp. 3°. Le niveau initial, 29 m.m., reste constant.

Temp. 7°. Le niveau initial, 45 m.m., monte peu à peu jusqu'à 140 m.m.

Il y avait donc là l'indication incontestable d'un phénomène de transition, mais la supposition primitive concernant la nature de la transformation produite dut être abandonnée ; d'une part la dilatation anomale ne se présentait pas lorsqu'il

y avait mélange en rapport moléculaire des sels en question, et d'autre part j'avais eu l'occasion d'observer que même au-dessous de 5° le chlorure de magnésie ne peut exister à côté du sulfate de soude, parce que la tension de l'eau de cristallisation de ce dernier sel prouva être inférieure à celle de la solution saturée du mélange des deux.

Afin de savoir ce qui s'était passé dans le dilatomètre (rempli du mélange de sulfate sodique et de chlorure de magnésie, une molécule du premier sur deux molécules du second) le contenu fut examiné au-dessous et au-dessus de 5° et montra dans ce dernier cas une liquéfaction partielle et la présence de rosettes cristallines mal définies.

Or en évaporant lentement une solution du mélange en question ou, ce qui revient au même, une solution contenant en rapport moléculaire le sel marin et les sulfates sodique et magnésique je vis cristalliser à des températures peu élevées les trois sels cités, tandis qu'à des températures supérieures les rosettes indiquées se produisirent, à côté du sel marin en cubes. En isolant ces rosettes j'obtins à l'analyse la composition de l'astrakanite, sulfate double de magnésie et de soude que je ne connaissais pas jusqu'alors:

	Trouvé	Calculé d'après $(SO_4)_2MgNa_2 . 4 H_2O$
H_2O	21.6 %	21.6 %
Mg	7.9 %	7.2 %
Na	13.9 %	13.8 %

Il s'agissait donc probablement de la transformation du mélange des sulfates sodique et magnésique dans le sulfate double, avec perte d'eau, comme l'indique l'équation suivante:

$$SO_4Na_2.10H_2O+SO_4Mg.7H_2O=(SO_4)_2MgNa_2.4H_2O+13H_2O;$$

par conséquent le sel marin ne jouait aucun rôle dans l'acte chimique.

Cette conclusion fut confirmée de la manière la plus ample:

D'abord les poids spécifiques des composés en question (astrakanite 2.25; sulfate magnésique 1.69; sulfate sodique 1.48; eau 1) font prévoir la dilatation observée au-dessus de 5°. Ensuite le mélange des trois sels reste comme tel au-dessous de 5°, mais au-dessus de cette température il se transforme à la longue avec liquéfaction partielle; tandis que le mélange pâteux du système opposé

$$(S_2O_8MgNa_2 . 4\,H_2O,\ 13\,H_2O,\ 2\,NaCl)$$

se prend au-dessous de 5° dans une masse solide et sèche, ce qui n'a pas lieu au-dessus de cette température. En remplissant enfin le dilatomètre d'un mélange de sel marin et des deux sulfates, la transformation en astrakanite s'y manifesta en effet au bout d'un temps suffisamment prolongé et se traduisit par une dilatation notable, marquant 115 m.m. sur l'étalon employé; placé dans la cave où la température était d'environ 6°, la transformation en sens inverse ne se produisit pas, et au bout de dix jours le niveau n'avait pas baissé; mais en introduisant ensuite le dilatomètre dans la glace fondante cette transformation se manifesta, par une contraction correspondante cette fois.

Cela établi je passai à l'étude du phénomène principal, c'est-à-dire de la transformation du mélange des sulfates sodique et magnésique en l'absence du sel marin. Comme il a été décrit ailleurs [1]), l'astrakanite se produit dans ces circonstances au-dessus de 21°.6 tandis que la transformation en sens inverse a lieu au-dessous de cette température; en un mot le point de transition, trouvé vers 5° dans la présence du sel marin, se trouve à 21°.6 lors de son absence.

Il s'agit d'abord de revenir, avec les connaissances acquises, à l'indication particulière qui a servi comme point de

1) Ber. der deutschen chem. Ges. XIX, 2142.

départ, à savoir que dans la fabrication du sulfate sodique en partant de l'eau mère des salines il est nécessaire d'opérer au-dessous de 5°.

On est tenté maintenant d'attribuer cette nécessité à la production possible d'astrakanite au lieu du sulfate désiré en opérant à des températures plus élevées; en effet dans ce cas il s'agit de la présence du sel marin presqu'en excès et par conséquent d'un point de transition situé vers 5°. J'ai tenté de m'assurer à cet égard par des renseignements directs obtenus dans l'industrie même.

Or, en parcourant d'abord, dans cette intention, la littérature sur le sujet en question je trouvai p. e. que l'eau mère du sel marin obtenu à „Neusalzwerk" près de Minden, dépose en effet de l'astrakanite à la température ordinaire [1]).

C'est alors que je communiquai mes observations à M. Brünjes, directeur des „Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall (près Stassfurt)", en le priant de me donner, si possible, des renseignements plus complets; or, quoique ces renseignements ne pouvaient pas m'être donnés en détail, comme on verra par la suite, il y a pourtant quelque intérêt à citer le principal contenu de la réponse:

„Ihre Arbeiten haben mein Interesse erregt, da ich selbst, sehr eingehend, mich mit dem von Ihnen zum Ausgangspunkte benutzten Doppelsalze (Astrakanit) beschäftigt habe und Ihre Angaben über Umwandlungstemperaturen sich vollkommen mit meinen Erfahrungen decken. Ihre Vermuthung, dasz die Umwandlungstemperatur jemanden, der in der Zersetzung von Doppelsalzen gearbeitet, unter Augen hätte kommen müssen, findet daher die vollste Bestätigung. Um so mehr bedaure ich Ihnen betreffs des Astrakanits weitere Andeutungen nicht machen zu können, da ich dadurch Zweige unserer Fabrikationsmethoden berühren musste, dessen Veröffentlichung mir nicht opportun erscheint."

---

1) Muspratt, Encyclopädie, III, 530.

Au point de vue théorique enfin l'observation faite ainsi ne me paraît autre chose que la réalisation de la courbe (p, t) „pour l'équilibre entre les trois corps solide et le liquide, courbe qui commence par le point B" dont l'existence est signalée par M. Bakhuis Roozeboom [1]). Seulement le phénomène en question reçoit une interprétation bien plus simple en relevant l'analogie entre le point de transition et le point de fusion que j'ai essayé de mettre à jour: l'abaissement du point de transition dans la formation de l'astrakanite par la présence du sel marin, de 21°.6 jusqu'à 5°, correspond absolument à l'abaissement du point de fusion de la glace par la présence du même corps, de 0° jusqu'à — 18°.

En effet il y a formation de l'eau dans les deux cas, formation qui est favorisée en ajoutant des corps exerçant une attraction sur l'eau, comme fait le sel marin, et qui se produit par conséquent à des températures moins élevées si ces corps sont présents. Or, la possibilité de l'abaissement du point de fusion de la glace par les corps plus ou moins hygroscopiques peut ainsi se traduire par une courbe (p, t) commençant dans un point B; ce point B représente dans les deux cas respectivement le point de transition et le point de fusion en l'absence de corps étrangers; la courbe (p, t) indique dans les deux cas l'existence de tout une série de points de transition et de points de fusion produite par la présence des corps cités en quantités variables. Il me paraît donc y avoir de ce côté encore la plus parfaite analogie.

---

1) l. c. p. 410.

EXTRAITS.

Sur les principaux alcaloïdes de l'opium [1].

PAR P. C. PLUGGE.

L'auteur distingue deux groupes d'alcaloïdes dans l'opium, les bases fortes et les bases faibles. Dans le premier se trouvent la morphine et la codéïne, dans le second la narcotine, la papavérine et la narcéïne; tandis que la thébaïne forme le terme de passage entre ces deux groupes. Les bases faibles n'exercent aucune action sur le tournesol, leurs combinaisons avec les acides chlorhydrique et sulfurique sont décomposées par l'eau, de sorte qu'on peut les extraire par le chloroforme, de leur solution acide. M. PLUGGE présumait que ces bases faibles ne donneraient pas de combinaison avec les acides faibles, de sorte qu'en ajoutant à un de leurs sels un sel de potassium ou de sodium d'un acide organique, il y aurait séparation de l'alcaloïde libre.

En donnant un résumé des faits déjà connus M. PLUGGE nie l'insolubilité de la narcotine dans l'acide acétique faible et par conséquent la possibilité de la séparation de cet alca-

1) HAAXMAN, Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie, Oct. 1886.

loïde d'avec la papavérine et la thébaïne au moyen de l'acide acétique. Contrairement à l'opinion de M. Wormley, que le précipité, produit par l'acétate de potassium avec les sels de narcotine, serait l'acétate de cet alcaloïde M. Plugge déclare que c'est de la narcotine pure.

L'auteur a trouvé que des solutions très fortes d'acétate de sodium, d'acétate d'ammonium, d'oxalate d'ammonium, de salicylate de sodium, de tartrate double de potassium et de sodium, de benzoate de sodium, et d'hydrocarbonate de sodium ne précipitent pas la caféïne, la cocaïne, l'atropine, la pilocarpine, la coniïne, la strychnine, la brucine, la quinine, la cinchonine et la cinchonidine. La narcotine, la papavérine et la narcéïne [1]) sont précipitées à l'état libre; la thébaïne est précipitée à l'état libre par l'hydrocarbonate de sodium et à l'état de salicylate par le salicylate de sodium. La morphine et la codéïne ne sont précipitées par aucun des sels susdits.

La solubilité de quelques alcaloïdes dans une solution d'acétate de sodium est moindre que dans l'eau pure. Les expériences de M. Plugge démontrent que la quantité du précipité dépend entr'autres de la concentration des liquides.

A. P. N. F.

---

1) Cependant l'auteur indique plus tard qu'une solution froide saturée, renfermant 1 p. (à l'état d'hydrochlorate) sur 200 p. d'eau, donne immédiatement un précipité avec le salicylate de sodium et que ce précipité contient de l'acide salicylique.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la dessiccation des gaz.

PAR J. D. VAN DER PLAATS.

Il y a déjà des siècles qu'on savait que quelques corps solides attirent la vapeur d'eau de l'air. W. GOULD [1]) en 1684 fut le premier qui annonça que quelques liquides, à savoir l'acide sulfurique, possèdent aussi cette propriété.

Cependant, autant que je sache, MUSSENBROEK [2]) fut le premier qui débarrassa l'air, avant de le peser, de la vapeur d'eau et d'autres impuretés, en le faisant passer sur de la potasse calcinée. CAVENDISH [3]) aussi sécha l'hydrogène, dégagé de l'acide sulfurique par le zinc, au moyen de pearl ashes (carbonate de potassium), substance peu propre dans ce cas-ci, à cause des gouttelettes d'acide entrainées. DALTON se servit plus d'une fois d'acide sulfurique, p. e. dans ses

1) Philosophical Transactions Febr. 1684, vol. XIV, p. 497. L'augmentation de poids d'un bassin avec de l'acide sulfurique lui servit d'hygromètre.

2) P. VAN MUSSENBROEK. Beginsels der Natuurkunde. Leiden. 1739. p. 639.

3) Phil. Transactions, 1766. p. 153. „on factitious air."

recherches sur le coëfficient de dilatation de l'air [1]) et il attribue à juste titre (REGNAULT) l'inexactitude des résultats d'autres expérimentateurs à l'humidité de leurs gaz.

Bientôt on va se servir généralement du chlorure de calcium. BERZELIUS [2]) l'employa de préférence, et les chimistes d'autres pays suivirent généralement son exemple. Pourtant quelquefois on employait l'hydrate de potasse, le chlorure de potassium, l'azotate de calcium etc. [3]). FARADAY indique dans son célèbre ouvrage: Chemical manipulations, 1827, p. 383, le $CaCl_2$ fondu, KOH ou K_2CO_3, SO_4H_2 et la chaux, la dernière substance à cause de son prix peu élevé. „Sulphuric acid is a very excellent dessiccator for many gases; .... it is effectual with almost all gases except ammonia (p. 384)."

BERZÉLIUS [4]) aussi recommande plus d'une fois l'acide sulfurique comme moyen de dessiccation.

Mais le chlorure de calcium avait la préférence. D'ordinaire on se servait de chlorure de calcium fondu; l'introduction du chlorure spongieux (à 1 ou 2 Aq.) séché à 180—200° est je crois de LIEBIG [5]).

BRUNNER [6]) fut le premier qui démontra que le chlorure de calcium ne sèche pas complètement les gaz. Il recom-

---

1) Memoirs of the Society of Manchester, 1802, V, p. 596, 599. DALTON trouva pour la dilatation de 55°—133°.5 F.... 0.167 et de 133°.5 à 212° ... 0.158, donc pour 100° C. 0.3829 et 0.3623 en moyenne 0.3726, chiffre plus exact que celui de GAY-LUSSAC en 1816. DALTON déclare catégoriquement: that all elastic fluids under the same pressure expand equally by heat".

2) P. e. GILBERTS Annal. 1811. **37**. p. 268. SCHWEIGGER, Journ. 1818. **23**. p. 102. Ann. d. chim. 1820. **15**. p. 388. Lehrbuch (1825), I, p. 784.

3) P. e. DAVY: GILBERTS Ann. 1811, **37**. p. 61, 179. DUMAS, Chimie appliquée aux arts 1830, T. 2, p. 380. STAS, Nouv. Recherches, 1865, p. 137, 170. ANDREWS (LIEBIG's Annal. 1853. **85**. p. 265) indique que le gypse desséché est meilleur que le chlorure de calcium. Il était dans la bonne voie avec ses expériences sur l'acide sulfurique, qu'il paraît ne pas avoir continuées.

4) Lehrbuch (1831), IV, p. 716, 727, 748.

5) GRAHAM-OTTO, Ausf. Lehrbuch, 1853, II. Abth. 2. p. 401.

6) POGG, Ann. 1830. **20**. p. 277; 1832. **24**. p. 574. Il fit passer 13 litres d'air en 10 minutes par ses appareils.

mande l'acide sulfurique dans les analyses quantitatives de l'air. BOUSSINGAULT [1]) imita BRUNNER, et DUMAS [2]) accepta l'usage de cette substance de son compatriote et collaborateur. BRUNNER trouva que la dessiccation par l'acide sulfurique se fait non seulement plus rapidement mais aussi plus complètement qu'avec le chlorure de calcium; BOUSSINGAULT l'appelle „infiniment plus délicat". DUMAS en 1841 jugea la faute, commise dans l'analyse élémentaire par l'emploi du chlorure de calcium au lieu d'acide sulfurique, appréciable mais de peu d'influence. En 1843 [3]) il alla plus loin et condamna l'emploi du chlorure dans des expériences exactes. Même l'hydrate de potasse calciné n'enlève pas toute l'humidité d'un gaz. Il n'y a que l'acide sulfurique refroidi et le pentoxyde de phosphore qui puissent le faire.

Nulle part je n'ai pu trouver une description des expériences, faites sans doute par DUMAS et STAS, pour être en droit de se prononcer si catégoriquement. Mais l'opinion arrêtée de DUMAS fut la cause que tous les chimistes et physiciens français reconnurent depuis lors la supériorité de l'acide sulfurique [4]). REGNAULT, MARIGNAC, STAS, JACQUELAIN, FAVRE, MAUMENÉ, SCHLOESING l'examinèrent et s'en servirent. Lorsqu'en 1871 DUBRUNFAUT eut énoncé l'étrange thèse (quoiqu'elle ne fût pas nouvelle) qu'un gaz desséché aussi parfaitement que possible contiendrait encore 5 mgr. d'eau par litre, DUMAS [5]) publia de nouveau son opinion à ce sujet et maintenant d'une manière plus claire et plus complète qu'auparavant.

---

1) Ann. d. chim. 1834. **57**. p. 163. — 1841. **3**. p. 311.

2) Ann. d. chim. 1841. **1**. p. 16. La prétention de DUMAS que les méthodes pour dessécher complètement un gaz „ont été mises en usage d'abord dans mon laboratoire" (idem 1872. **25**. p. 100) n'est donc pas juste.

3) Ann. d. chim. 1841. **1**. p. 39, 41, 49, 50. — 1843. **8**. p. 193, 194, 205, 208, 210.

4) Voir aussi PELOUZE et FRÉMY. Cours de chimie générale, 1848. II, p. 170: „le chlorure de calcium ne desséche pas les gaz d'une manière absolue.

5) Ann. d. chim. 1872. **25**. p. 100. Le jugement de STAS à la page 108.

En Allemagne les communications de BRUNNER et de DUMAS avaient peu attiré l'attention. ERDMANN et MARCHAND [1]) quoiqu'ils prissent d'ordinaire beaucoup de précautions et exécutassent même des expériences de contrôle, tenaient pour suffisant l'emploi du chlorure de calcium, sans faire des recherches ultérieures. OTTO (Lehrbuch l.c.) déclare „das wasserfreie Chlorcalcium dient zur Herstelluug einer vollkommen trocknen Atmosphäre." SCHRÖTTER [2]) se servit même d'un tube à chlorure de calcium pour examiner si l'air se laissait complètement dessécher par le pentoxyde de phosphore.

Lorsque PETTENKOFER [3]) en 1862 dut dessécher des quantités énormes de gaz dans ses recherches sur la respiration, il remarqua les défauts du chlorure de calcium et recommanda l'acide sulfurique, comme si c'était là une nouvelle découverte. FRESENIUS [4]) paraît non plus avoir connu les mémoires de BRUNNER et de DUMAS et jugea désirable en 1864 de faire des recherches plus amples concernant ce sujet. Ses expériences sont les premières qui aient été relatées en détails. Il arrive à ce résultat ci que dans la série des substances suivantes: chaux, sulfate de cuivre, chlorure de calcium (fondu ou avec 1.6 Aq.), acide sulfurique, et anhydride phosphorique, la première dessèche moins que la seconde et ainsi de suite. Il démontra aussi que l'air desséché par l'acide sulfurique, enlève de l'eau au chlorure de calcium.

Quoique les résultats généraux auxquels est arrivé FRESENIUS soient justes sans aucun doute, ses expériences laissent beaucoup

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 1842. **26**. p. 461, 464.

2) Ann. d. chim. 1853. **38**. p. 137. Déjà en 1843 DUMAS avait fait remarquer, que dans ces conditions le chlorure de calcium avait dû perdre en poids.

3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1861. **1**. p. 488, 495. LIEBIG's Annal. Suppl. **2**. p. 29.

4) Zeitschr. f. anal. Chem. 1865. **4**. p. 177.

5) $CaO . CuSO_4$ et $CaCl_2$ n'ont pas été comparés entr'eux mais seulement avec H_2SO_4 et le rang qu'ils occupent est donc incertain. Selon ses expériences le chlorure de calcium fondu dessécherait moins complètement que celui à 21 % d'eau, ce qui à priori est invraisemblable.

à désirer. Elles ne sont pas assez nombreuses (une seulement, excepté pour l'acide sulfurique où il en cite deux, dont les résultats s'écartent notablement); elles n'ont pas été faites sur une assez large échelle (10 ou 4 litres d'air) et il n'a pas assez tenu compte de la température [1]).

Les expériences de M. DIBBITS [2]) concernant $CaCl_2 + 2,2$ Aq., $H_2SO_4 + {}^1/_2$ Aq et P_2O_5, dans lesquelles toutes les précautions ont été prises, sont entièrement décisives. Il démontra par un grand nombre d'expériences sur une large échelle que ce chlorure de calcium entre -2° et $+30^\circ$ n'enlève qu'à un ${}^1/_{16}$ ou un ${}^1/_9$ près la quantité totale de l'humidité de l'air saturé de vapeur d'eau et qu'il laisse à 15° 1 mgr. d'eau dans un litre d'air. La dessiccation est d'autant moins suffisante à mesure que le chlorure de calcium est plus chaud [3]). Le chlorure chaud abandonne à l'air desséché par du chlorure froid, des quantités notables d'eau [4]). L'acide sulfurique au dessous de 30° dessèche presque aussi bien que le P_2O_5; la différence pour 100 litres d'air n'est même pas un quart de milligramme. Ce dernier résultat a été confirmé d'une manière éclatante par M. MORLEY [5]) qui trouva selon une toute autre et très ingénieuse méthode qu'en

---

1) Dans ses données sur la température et le volume d'air employé il faut qu'ils se soient glissé des erreurs, car il trouva en 10 litres d'air:

à 19°	0.1722 gr. de vapeur d'eau;	selon les calculs de M. DIBBITS	0.1617,
„ 22°	0.1870 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „		0.1926,
„ 22.5°	0.1918 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „		0.1983,
„ 24°	0.1877 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „		0.2158,
„ 25°	0.2081 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „		0.2285.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1876. **15**. p. 135. Maandbl. v. natuurwetensch. 1875. **6**. p. 59—71.

3) Comparez DUMAS et STAS. Ann. d. chim. 1841. **1**. p. 43.

4) Qui — ce que M. DIBBITS cependant ne fait pas remarquer — s'accordent assez bien avec celles qu'on a données dans le tableau p. 139 excepté pour les températures extrêmes de $30^\circ.5$ et -5°.

5) American Journal Aug. 1885. **30**. p. 146. Les expériences de M. MORLEY ne sont encore qu'en petit nombre et à la vérité elles ne sont que provisoires. Il vaudrait mieux, à mon avis, de faire passer l'air en pressant.

1163 litres d'air desséchés par l'acide sulfurique il reste moins que trois milligr. de vapeur d'eau.

Souvent j'ai eu l'occasion de répéter les expériences de M. Dibbits, toujours dans le but de contrôler mes appareils, et lorsqu'ils étaient en bon état j'obtins les mêmes résultats que lui. Il serait donc superflu de décrire mes expériences avec le chlorure de calcium spongieux; je ne communiquerai que celles que j'ai faites avec le chlorure fondu, la chaux et l'hydrate de potasse. J'ai toujours fait passer l'air en pressant, pour les raisons exposées par M. Dibbits (l. c. p. 163—169). Le volume de l'air n'avait pas été mesuré exactement, il y avait une incertitude d'environ 2 %. L'air avait été purifié d'acide carbonique.

A. 50 litres d'air furent chassés en 7 heures par 1°. de l'acide sulfurique à 7 % d'eau; 2°. $CaCl_2 + 2$ Aq. à la température de 14°; 3°. de l'acide sulfurique; 4°. de l'azotate de barium.

2°. perdit 46.3 mgr.; 3°. augmentait de 46.2 mgr.; 4°. resta clair.

B. 50 litres d'air de 17° furent chassés en 8 heures 1°. par du $CaCl_2 + 2$ Aq.; 2°. idem; 3°. chlorure de calcium fondu; 4°. de l'acide sulfurique.

2°. n'avait pas changé de poids; 3°. avait augmenté de 35.1 mgr.; 4°. avait augmenté de 24.7 mgr.

C. L'expérience *B* répéteé à 0°.

2°. n'avait pas changé de poids; 3° avait augmenté de 5 mgr. 4°. de 9 mgr.

D. L'expérience *B* répéteé entre 28° et 30°.

2°. n'avait pas changé de poids; 3°. avait augmenté de 97.7 mgr. 4°. de 31.2 mgr.

Le chlorure de calcium à 24.5 % d'eau était en grains fins; le chlorure anhydre avait été fortement chauffé dans un courant d'air sec et dans les tubes avant l'expérience. La longueur de la couche était de 25 c.m.

Le chlorure anhydre dessèche donc mieux que celui qui renferme de l'eau et la différence est plus petite à mesure que la température est plus basse.

Expériences avec la chaux vive. La chaux était de la fabrique de Schuchardt, préparée avec le marbre, exempte de chlore et d'un blanc pur. Les petits morceaux et la poudre grossière furent fortement chauffés dans un creuset de platine et entassés encore chauds dans les tubes.

E. 50 litres d'air furent chassés entre 12° et 15° en six heures par 1° un tube long de 50 c.m. rempli de chaux; 2°. un tube plus petit avec de la chaux; 3°. un tube long de 117 c.m. avec de la chaux; 4°. un tube égal au 2°; 5°. un tube avec de l'acide sulfurique.

2°. augmenta de 5.2 mgr.; 4°. ne changea pas; 5°. augmenta de 73.2 mgr.

F. L'expérience *E* répétée à 0°.

2°. augmenta de 3.1 mgr.; 4°. ne changea pas; 5°. augmenta de 25.7 mgr.

La chaux vive dessèche donc plus lentement que le chlorure de calcium et laisse à peu près deux fois autant de vapeur d'eau dans l'air que le $CaCl_2 + 2\,Aq$.

Expériences avec la potasse caustique. De la potasse caustique du commerce en bâtons fut fondue dans un creuset d'argent puis versée dans une capsule d'argent, rapidement concassée et conservée à côté d'acide sulfurique. 0.5145 gr. furent neutralisés par 95.3 c.c. d'acide chlorhydrique (1 l. = 10.01 gr. d'argent) et continrent donc 0.496 KOH, plus au moins 4 % d'eau, d'acide carbonique, de silice, d'alumine etc.

G. 50 litres d'air furent chassés à 0° en 8 heures par 1°. un tube avec une couche de potasse longue de 25 c.m,; 2°. un tube avec une couche de 18 c.m.; 3°. un tube avec de l'acide sulfurique.

2°. augmenta en poids de 0.9 mgr. 3°. de 2.1 mgr.

H. Répétition de l'expérience précédente après interposition d'un troisième tube avec de la potasse, qui cependant ne changea pas de poids;

2°. augmenta de 0.8 mgr. 3°. de 1.9 mgr.

K. La même expérience que *H* mais à 27°; le tube in-

terposé ne changea pas de poids. 2⁰ augmenta de 1.7 mgr. 3⁰. qui fut refroidi pendant l'expérience augmenta de 8.5 mgr.

La potasse caustique dessèche donc rapidement, et beaucoup mieux que le chlorure de calcium, mais moins rapidement et moins complètement que l'acide sulfurique.

Expériences avec une lessive de potasse. Cette lessive fut préparée avec la potasse mentionnée ci-dessus.

L. 15 litres d'air furent chassés à 15° en 6 heures par 1⁰. un appareil à boules de Liebig contenant une lessive 12.5 fois normale (p. s. 1.5). 2⁰. un appareil à boules de Geissler contenant une pareille lessive; 3⁰. un tube avec de l'acide sulfurique.

2⁰. ne changea pas de poids; 3⁰. augmenta de 13,7 mgr.

M. 10 litres d'air à 15° furent chassés en 5 heures par les mêmes appareils que dans l'expérience *L* mais 1⁰. et 2⁰. contenaient maintenant une lessive 6 fois normale (p. s. 1.25).

2⁰. ne changea pas de poids; 3⁰. augmenta de 38.9 mgr.

O. Répétition de l'expérience *M* avec cette différence que l'appareil de Geissler fut muni d'un tube long de 7 c.m. rempli de fragments de potasse caustique.

2⁰. augmenta de 36.9 mgr. et 3⁰. de 1.6 mgr.

Il en résulte que si dans les analyses élémentaires on se sert de la lessive indiqueé par Fresenius (Quant. Anal. 1877. 2 p. 12) d'un p. s. de 1.27, un tube avec des fragments de potasse est absolument nécessaire, mais ordinairement il ne faut pas qu'il soit suivi encore d'un tube pesé avec de l'acide sulfurique.

Je vais traiter maintenant la question: quelle substance faut-il employer pour la dessiccation des gaz et de quelle manière.

L'ammoniaque ayant passé sur de la chaux sera encore humide, mais pourra se dessécher presque complètement par la potasse caustique.

Pour l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique on se sert encore très généralement du chlorure de calcium. Ce corps ne rejaillit ni ne s'envole; il n'attaque ni le bouchon ni le coton; on peut placer les tubes qui le contiennent en chaque position; la résistance qu'il oppose au courant de gaz est minime. Mais au contraire, il ne dessèche pas assez complètement pour des expériences exactes; souvent il présente une réaction alcaline et absorbe alors l'acide carbonique, s'il s'en trouve dans le gaz [1]). Aussi ne peut-on juger de la vitesse du courant gazeux; de plus les appareils peuvent se boucher lorsque le chlorure s'agglomère en s'unissant à l'eau.

Le pentoxyde de phosphore dessèche le plus complètement de toutes les substances connues [2]). D'ailleurs on voit facilement s'il est encore en bon état, ce qui n'est pas possible avec l'acide sulfurique. Mais au contraire il présente des inconvénients [3]), souvent difficiles à vaincre, il s'envole et souvent on n'y peut remédier même par de longs et forts bouchons de coton ou d'amianthe [4]). Il oppose une forte

---

1) Fait assez connu, mais qui de temps en temps est communiqué de nouveau p. e. par WINKLER, Z. f. Anal. Chem. 1882, p. 545. Je crois que chaque chlorure de calcium qui a été préparé à 180°, est basique et aussi longtemps qu'il reste sec on ne peut le rendre neutre. J'ai, mais en vain, fait passer pendant 50 heures un courant d'acide carbonique ou chlorhydrique sur le chlorure basique. Les recherches les plus amples qui aient été faites sur cette décomposition du chlorure de calcium sont celles de M. DIBBITS (Maandbl. v. Natuurwetensch. 1878. 8. p. 113).

2) STAS, Nouvelles Recherches, 1865. p. 260 (ARONSTEIN, p. 289) communique que l'oxyde de potassium, obtenu en calcinant du salpètre avec du cuivre dans une nacelle de fer, dessèche plus rapidement que P_2O_5. LAVOISIER (Traité de chimie, 1793. I. p. 248) mentionne déjà „la prodigieuse activité" avec laquelle P_2O_5 attire l'humidité de l'air. La méthode de préparation qu'on emploie encore le plus souvent est celle de DELALANDE (Ann. d. chim. 1841. I. p. 117).

3) „Sa préparation et son maniement sont difficiles et rendent son usage bien moins commode que celui de l'acide sulfurique", dit DUMAS, Ann. d. chim. 1872. 25. p. 102.

4) J'ai souvent préparé le P_2O_5 et dans l'usage j'ai rencontré presque toujours cet inconvénient. De petits flocons passent dans des bulles d'air à

résistance au courant gazeux, s'agglomère très facilement et bouche alors les tubes. C'est pourquoi DIBBITS et A. MITSCHERLICH ne remplissent pas entièrement les tubes. DUMAS [1]) et SCHRÖTTER [2]) le divisent sur de la ponce; FRIEDEL [3]) sur de la laine de scorie. BUNSEN [4]) entre des boules de verre; RÖNTGEN [5]) prend 5 à 6 couches de P_2O_5 alternant avec du coton. La plupart des auteurs ne mentionnent pas cette difficulté, qui est beaucoup moins grave, lorsqu'on n'emploie qu'un lent courant gazeux.

Le pentoxyde de phosphore peut renfermer quelquefois du trioxyde, ce qui dérange les expériences. STAS [6] qui y fixa l'attention, le distilla de nouveau dans un courant d'air.

On peut se demander, combien de vapeur d'eau le P_2O_5 laisse dans l'air. Il serait assez facile d'y répondre, si l'on pouvait préparer un gaz indifférent, absolument sec; mais je n'en connais pas le moyen [7]). FAVRE [8]) fit absorber par du cuivre l'oxygène séché par l'acide sulfurique ou le P_2O_5, mais la quantité d'eau trouvée ne fut pas plus grande que l'incertitude de l'expérience. MORLEY (l. c.) laisse l'air se dilater pour voir s'il peut retenir alors plus de vapeur d'eau.

---

travers l'eau et l'acide sulfurique. ROSCOE (Chem. soc. Journ. 1868. **6**. p. 331) abandonna pour cette raison l'emploi du P_2O_5 dans ses recherches sur le poids atomique du vanadium.

1) Ann. d. Chim. 1843. **8**. p. 195.

2) Idem 1853. **38**. p. 134. Il remplit le tube avec de la ponce et y introduit d'un côté un peu de phosphore qu'il brûle dans un courant d'air. L'azote repartit alors le P_2O_5 formé par tout le tube.

3) Bullet. Soc. Chim. 1884. **41**. p. 101.

4) WIEDEMANN, Ann. 1885. **24**. p. 323.

5) Idem. 1884. **23**. p. 28.

6) Nouvelles recherches, p. 162 (ARONSTEIN p. 162).

7) Je ne connais pas de réaction pour démontrer la présence de minimes quantités de vapeur d'eau. En passant je cite les expériences de JACOB MIJERS (Maandbl. 1872. **2**. p. 61, 90) qui croit avoir démontré la présence de 1.3 mgr. de vapeur d'eau dans un litre d'azote, séché par P_2O_5!

8) Ann. d. Chim. 1844. **12**. p. 225.

Il conclut que 100 litres d'air séchés par l'acide sulfurique contiennent encore $^1/_4$ de mgr. de vapeur d'eau.

En troisième lieu enfin l'acide sulfurique. Il dessèche rapidement et presque complètement à chaque température de l'atmosphère [1]). Il est bon marché, d'un facile maniement, et permet d'observer exactement la vitesse du courant gazeux. Le poids spécifique en est connu [2]) et la réduction au vide eut se faire exactement, s'il est nécessaire.

On peut fabriquer le tube à absorption sans bouchons, entièrement en verre, quand on y fait entrer la ponce ou les fragments de verre avant d'étirer le second bout. L'acide sulfurique se laisse renouveler plus facilement que tous les autres corps dessiccateurs.

On a prétendu plus d'une fois que l'acide sulfurique dégage des vapeurs à l'air. Berzelius [3]) se basant sur des expériences de Vogel [4]) et Wrede fit cette observation contre Dumas. Celui-ci [5]) prouva alors que l'acide sulfurique, purifié par l'ébullition, ne donne pas de vapeurs et Berzelius [6]) lui même, répétant l'expérience de Vogel, avec un acide exempt de SO_2, arriva à un résultat négatif, de sorte qu'il retira son observation. Regnault [7]) trouva la tension de vapeur de $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ à 8° égale à 0.1 m.m. pour $H_2SO_4 + {}^1/_2$ aq. elle sera donc bien minime. Mathesius [8]) ignorant tout ce que plusieurs célèbres chimistes et physiciens ont fait et écrit avant lui, a dernièrement répété cette observation. Morley la réfuta d'une façon décisive; il trouva que 14700

---

1) Voir Regnault, Favre, Dibbits (Z. f. anal. Chem. 1876, p. 166).

2) Je n'ai pu trouver qu'une seule indication du poids spécifique de P_2O_5. Clarke (Constants of Nature, I. p. 52. Smithsonian Miscellaneous Collections, n°. 225. Dec. 1873), mentionne que Brisson a trouvé 2,387. Le chiffre est très incertain.

3) Jahresber. f. 1842. **23**. p. 36.

4) J. f. prakt. Chem. 1842. **27**. p. 368.

5) Ann. d. Chim. 1843. **8**. p. 204; 1872. **25**. p. 101.

6) Jahresber. f. 1843. **24**. p. 43.

7) Ann. d. Chim. 1845. **15**. p. 174.

8) Z. f. anal. Chem. 1884. p. 345.

litres d'air n'entrainent que 5.6 mgr. SO_3 et il n'est pas sûr, que ce ne soit pas la poussière de l'air, réduisant l'acide sulfurique en SO_2, qui le cause. En tout cas la perte est inappréciable; néanmoins il est prudent, s'il faut dessécher des gaz réducteurs, tel que l'hydrogène, de refroidir l'acide sulfurique [1]), quoique dans mes propres expériences 15 litres d'hydrogène pur à 10°—12° ne produisirent pas de réduction appréciable.

Il va sans dire que l'acide sulfurique ne doit pas être trop fort. L'acide dit de NORDHAUSEN et même le composé normal H_2SO_4 émettent notablement de vapeurs de SO_3. Quelques centièmes d'eau p. e. 6—8 % le rendent parfaitement stable [2]).

Il n'est pas rare que l'acide sulfurique ne contienne de l'acide sulfureux qui peut être entrainé par un courant d'air. Une ébullition suffit pour le chasser. J'ai dissous une assez forte quantité de SO_2 dans 10 c. c. d'acide sulfurique, par lesquels je fis passer alors 10 l. d'air, qui traversaient ensuite une solution d'azotate de barium, se troublant visiblement. Ayant fait bouillir cet acide sulfurique impur pendant 5 minutes dans un creuset de platine, il se montra exempt de SO_2 (voir Exp.A).

Une seconde observation, souvent répétée est celle que l'acide sulfurique peut dissoudre l'acide carbonique [3]). Un courant d'air cependant le chasse en peu de minutes [4]).

A mon avis il faut employer l'acide sulfurique dans toutes

---

1) DUMAS (Ann. d. Chim. 1843. **8**. p. 194, 207. 1872. **25**. p. 102) refroidit tant l'acide sulfurique que le P_2O_5 à 0°. Selon FAVRE (id. 1844. **12**. p. 225) des températures de 18°—20° ne sont pas dangereuses.

2) MARIGNAC, Archives de Genève 1853. **22**. p. 234.

3) Prétendu p. e. par ROGERS, Jahresber. f. 1847/48, p. 334,
par HLASIWETZ, Sitzungsber. Akad. Wien. 1856. **20**. p. 193.
par SPRING, Bulletin de l'Acad. de Belgique, 1885.

4) Démontré par DUMAS et STAS entr'autres: Ann. d. Chim. 1841. **1**. p. 19, 20, 34, 39. par FRÉSÉNIUS, Z. f. Anal. Chem. 1865. **4** p. 183.
voir: SETSCHENOW, Bull. Acad. St. Pétersbourg, 1876, **22**, p. 104.

les expériences chimiques où il faut dessécher de l'air ou d'autres gaz, indifférents vis à vis de cet acide.

Dans les dernières années on a souvent employé pour des recherches très exactes le P_2O_5 (JOLLY, BUNSEN, CROOKES, RÖNTGEN etc.) [1]; mais je crois que l'acide sulfurique, dont le maniement est plus facile, aurait tout aussi bien pu servir.

Je ne suis pas compétent pour juger si la quantité impondérable de vapeur d'eau, que l'acide sulfurique laisse dans l'air, ou la vaporisation minime de l'acide sulfurique, exercent une influence appréciable sur la viscosité des gaz, leur diathermanéité ou leur spectre. Mais les fautes commises par l'emploi de bouchons ou de ligatures en caoutchouc, et en ne chauffant pas au rouge les récipients de verre etc., sont du même ordre.

Afin d'augmenter la surface de l'acide sulfurique et en même temps son pouvoir dessiccateur, on le divise ordinairement sur divers corps solides. FARADAY indique des fragments de verre ou de cristal de roche; FRESENIUS emploie des fragments de verre, DIBBITS des perles de verre, BRUNNER, BOUSSINGAULT, GRAHAM [2]) se servirent d'amianthe; DUMAS, REGNAULT, STAS et les autres savants français employèrent la ponce. Le verre a l'avantage d'être pur et d'avoir un volume facile à calculer. L'amianthe et la ponce au contraire renferment presque toujours des chlorures et des fluorures; il faut donc les calciner d'avance avec de l'acide sulfurique [3]).

J'ai toujours fait bouillir la ponce pendant une heure avec de l'acide sulfurique pur (1 p. sur 2 p. d'eau) et un peu

---

1) JOLLY, Pogg. Ann. Jubelband, 1874. p. 85.
CROOKES Ann. d. Chim. 1881. **24**. p. 533, 538.
RÖNTGEN, WIEDEMANN'S Ann. 1884. **23**. p. 28.

2) Voir Ann. d. Chim. 1881. **24**. p. 533; les autres auteurs l. c.

3) DUMAS Ann. d. Chim. 1841. **1**. p. 16. STAS Nouvelles Recherches p. 179, (ARONSTEIN p. 186). Ann. d. Chim. 1872. **25**. p. 34.
MATHESIUS l. c. a trouvé nécessaire de fixer de nouveau l'attention sur les impuretés de la ponce.

d'acide azotique, puis je l'ai calcinée trois fois avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs blanches eût cessé. Après chaque calcination je l'ai lavée avec de l'acide sulfurique faible puis séchée. De cette façon on éloigne aussi les oxydes métalliques, que la ponce renferme quelquefois et qui, comme on l'a dit, peuvent absorber l'oxygène [1]).

La forme des tubes à absorption a été beaucoup variée. Faraday, Dumas, Regnault etc. employèrent des tubes en U. Schrötter les pourvût d'un réservoir au bas. Stas y souda les tubes minces pour éviter les bouchons. Brunner, Boussingault, Maumené se servirent de tubes droits; Pettenkofer d'une sorte d'appareil à boules de Liebig; Winkler d'un tube ascendant en spirale; Schloesing [2]) d'une forme très ingénieuse, tout à fait nouvelle; les trois derniers appareils sans ponce, amianthe, ni fragments de verre.

Je ne connais pas par expérience les tubes de Schloesing mais je présume qu'avec un courant gazeux pas trop rapide ils l'emporteront sur tous les autres.

Je me suis toujours servi de tubes en U, d'ordinaire arrangés selon Stas. Dans ces tubes se trouvent des fragments de verre de Bohème ou de la ponce, et près du tube abducteur un fort tampon d'amianthe, car l'acide sulfurique mousse. Les pores de la ponce étaient débarrassés d'air et imbibés d'acide sulfurique sous la cloche pneumatique (Stas). Le reste de l'acide sulfurique remplit la courbure du tube (Stas, Dibbits). La ponce donne une plus grande surface à l'acide, mais cause une plus grande incertitude dans le pesage, que les fragments de verre. Si l'un des bouts du tube est fermé par un bouchon en liège, il faut faire entrer de ce côté le courant gazeux. Le bouchon doit être recouvert, d'une couche de cire à cacheter de bonne qualité dont la surface est unie.

---

1) Reiset, Ann. d. Chimie 1882, **26**. p. 148, 228.
2) Ann. d. Chim. 1870. **19**. p. 203.

Les tubes en caoutchouc, servant à relier les diverses pièces d'un appareil, se laissent le mieux dessécher en les conservant longtemps sur de l'acide sulfurique dans l'obscurité. Sur un bain de sable ou dans un bain-marie le caoutchouc ne perd pas toute l'humidité. Des tubes en caoutchouc, tels que BUNSEN les recommande [1]) pour des trompes à eau, ne laissent passer l'air et la vapeur d'eau qu'avec une lenteur extrême; leur pouvoir absorbant pour l'acide carbonique [2]) est minime. D'ailleurs on peut se faire toucher les tubes en verre dans les tubes en caoutchouc.

J'attribue à du caoutchouc non séché ou à paroi trop mince, ou à des pesées inexactes, les résultats singuliers qui ont été publiés quelquefois p. e. par LASPEYRES [3]).

Les tubes à absorption doivent toujours être pesés ouverts (DIBBITS) après qu'ils ont pris la température de la balance. Si l'on veut répéter le pesage le jour suivant, on peut conserver le tube sous une cloche en plaçant tout près des extrêmités ouvertes des capsules remplies de la même substance dessiccatrice que renferme le tube. Des tubes avec de l'acide sulfurique ou avec une lessive de potasse ne changent pas de poids, même en sept jours, lors qu'ils sont conservés de cette manière.

---

1) Les miens ont un diamètre extérieur de 14 à 16 m.m. et intérieur de 4. Les bouchons en caoutchouc sont peut-être meilleurs, mais souvent pas assez longs.

2) Voir p. e. RUSSEL (Chem. Soc. Journ. 1868. **21**. p. 311) et PFLÜGER (Archiv. f. Physiologie 1878. **18**. p. 133), Ce dernier savant exagère.

3) Journ. f. prakt. Chem. 1875. **11**. p. 26; **12**. p. 347. Son assertion trop hardie, que tous les précédents dosages d'eau ne méritent pas de confiance (p. 27, 368). prouve seulement qu'il ignore les expériences de DUMAS, REGNAULT etc., mieux arrangées et exécutées que les siennes.

Utrecht, *Ecole vétérinaire.*

Etudes sur le prétendu β-nitrocymène.

PAR A. F. HOLLEMAN.

APERÇU HISTORIQUE.

La combinaison, qui fait le sujet de ce mémoire a été observée pour la première fois, probablement par M. NOAD [1]); car en traitant le cymène avec de l'acide nitrique il remarqua que, si cet acide n'était pas très fort, il obtenait au lieu d'un acide nitrotoluique un corps cristallisé et indifférent, qui n'est pas facilement à transformer dans ce dernier acide. Nous verrons plus tard que c'est justement la méthode pour préparer le β-nitrocymène. Cependant, il n'a pas étudié ce corps.

M. MEUSEL [2]) obtint en 1867 une combinaison, ayant un point de fusion de 118°—120° en faisant tomber goutte à goutte du cymène dans de l'acide nitrique fumant pas trop fort. Le produit de la réaction est une résine faiblement colorée en jaune, qui est lavée avec une solution diluée de soude pour enlever les acides p-toluique et nitrotoluique, et qui est ensuite purifiée par de nombreuses cristallisations dans l'alcool. Deux analyses de cette matière s'accordaient avec les chiffres, calculés pour le nitrocymène.

---

1) A. 63. 281. N.B. Les abbréviations employées sont les mêmes dont M. BEILSTEIN fait usage dans son „Handb. der org. Chem.". 2e Aufl. A. = LIEBIG's Annal; B. = Ber. d. d. ch. Ges.; A. ch. = Ann. de chim. et de phys.; R. = Recueil des trav. chim. d. Pays-Bas.

2) Thèse pour le doctorat en chimie, 1867.

M. Landolph [1]) a ensuite étudié en 1873 la réaction entre l'acide nitrique p. s. 1.4, chauffé à 50°, et le cymène. Il a obtenu ainsi deux combinaisons, dont l'une est liquide, et qu'il nomma α-nitrocymène, tandis que l'autre est solide, et qu'il nomma β-nitrocymène. Ce dernier corps fondait à 124°5; il le regarde comme identique avec la matière fondant à 118°—120° obtenue par M. Meusel, et attribue la différence dans les points de fusion à une impureté de la combinaison de ce dernier chimiste. Un dosage de l'azote (qui n'est cependant pas communiqué) a donné un résultat s'accordant avec la composition d'un nitrocymène.

M. Fittica, qui s'est occupé assez longtemps de l'étude du cymène, a réuni les résultats, obtenus par lui, dans un mémoire détaillé, paru en 1874 dans Liebigs Annalen [2]). Quant à la nitration du cymène ses résultats sont d'accord avec ceux qui ont été obtenus par M. Landolph; lui aussi a pu isoler deux nitrocymènes, qu'il a séparé, comme son prédécesseur, par distillation du produit brut avec de la vapeur d'eau. Mais M. Fittica a étudié un peu plus ces nitrocymènes; d'abord il les a aussi analysés, et trouvé qu'ils ont la composition du nitrocymène. Puis il a oxydé le β-nitrocymène avec le mélange d'acide chromique, et prétend avoir obtenu un acide nitrotoluique pas identique avec les deux acides de ce nom qui étaient déjà préparés, l'un par M. Noad, l'autre par M. Landolph, par oxydation de l'α-nitrocymène. Ce serait donc un troisième acide nitrotoluique, tandis que la théorie de M. Kekulé n'en indique que deux. M. Fittica mentionne encore qu'en traitant le β-nitrocymène avec de l'acide sulfurique concentré à 50°, il a pu préparer un acide fondant à 177°, qu'il tient pour l'acide cymolsulfonique.

M. von Gerichten [3]) a répété en 1877 cette dernière réac-

---

1) B. 6, 936.
2) A. 172, 303.
3) B. 10, 1251; 11, 1092.

tion; et quoiqu'il obtînt aussi un acide fondant à 177°, il a prouvé que ce n'était point du tout de l'acide cymolsulfonique, mais de l'acide paratoluique. Par ce fait il devenait très douteux que le β-nitrocymène fût en effet un corps aromatique nitré; il l'a donc analysé aussi et les résultats de ces analyses étaient bien autres que ceux de M. Fittica, car il trouva environ 2.5 % moins d'hydrogène qu'il n'en est calculé pour un nitrocymène. Parce qu'il n'a pas dosé l'azote il n'a pu donner une formule pour ce prétendu β-nitrocymène; mais par ses recherches il a prouvé que ce corps n'était pas un dérivé nitré du cymène. En traitant le β-nitrocymène avec de la potasse caustique, M. von Gerichten a aussi obtenu de l'acide p-toluique.

Ajoutons encore que M. Widman [1]) a prouvé que l'α-nitrocymène liquide ne contient qu'une trace d'azote, et qu'il consiste en un mélange de cymène non attaqué et de p-tolylmethylkétone. En oxydant ce mélange avec l'acide chromique on ne peut donc pas obtenir un acide nitrotoluique, mais il doit en résulter de l'acide téréphtalique. Et parce que le β-nitrocymène produit de l'acide p-toluique avec de l'acide sulfurique, il doit aussi donner de l'acide téréphtalique par oxydation avec le mélange d'acide chromique. En effet, les propriétés que MM. Landolph et Fittica mentionnent de leurs acides nitrotoluiques sont ceux de l'acide téréphtalique souillé de plus ou moins d'acide p-toluique.

La nature du β-nitrocymène était donc encore à étudier. Voici les résultats d'un examen de cette combinaison.

PRÉPARATION DU PRÉTENDU β-NITROCYMÈNE.

M. Fittica a décrit une méthode pour la préparation de cette combinaison, qui ne donne cependant, comme il l'ob-

1) B. 19, 584.

serve lui-même qu'un très faible rendement. En opérant de la manière suivante on gagne 12—15 % du cymène employé en β-nitrocymène.

Le cymène employé provenait de la fabrique renommée de M. Kahlbaum, et distillait entre 172° et 179°. Oxydé avec le mélange chromique il donnait de l'acide téréphtalique, qui fut identifié par son éther méthylique, fondant à 140°.

20 gr. de ce cymène furent introduits en une fois dans un matras de $1^1/_2$ litr, dans lequel se trouvaient 200 gr. d'acide nitrique rouge, p. s. 1.4. Les liquides ne se mêlent pas; on agite donc le matras fortement jusqu'à ce qu'il y ait un dégagement de chaleur sensible, accompagné d'un développement de vapeurs rutilantes. Pour que les deux liquides passent continuellement l'un dans l'autre on fait passer par tous les deux un courant d'air d'une vitesse modérée; ainsi l'on atteint une mixtion douce par laquelle la température ne s'élève pas trop fort, ce qui serait causé par une agitation plus vive des liquides. Il faut avoir soin que la température ne monte pas beaucoup au dessus de 50° environ.

Après s'être élevée pendant quelque temps, la température diminue, et redevient enfin normale; alors on verse le contenu du matras dans de l'eau froide. Pendant l'opération il s'est produit, outre un développement de vapeurs rutilantes qui fait écumer les liquides, un faible dégagement d'acide carbonique. A la fin la couche surnageante de cymène est devenue jaune et visqueuse.

Au dessous de l'eau se rassemble bientôt un liquide très visqueux, qui après quelques heures devient demi-solide et vient alors nager sur l'eau. On réunit cette matière dans un entonnoir renfermant un tampon de laine de verre; on l'y presse fortement et on délivre ainsi les cristaux fins qu'elle contient d'une matière huileuse épaisse, ce qu'on favorise encore par aspiration avec une pompe pneumatique. Alors on verse de l'eau sur la masse bien pressée et l'on aspire encore avec la pompe pneumatique. On voit alors que cette

eau chasse la matière huileuse au fur et à mesure qu'elle traverse la masse cristalline; en répétant quelquefois cette opération les cristaux deviennent déjà assez blancs. On n'a alors qu'à les recristalliser dans l'alcool pour enlever encore plus la couleur. Une dernière purification est amenée par solution dans du sulfure de carbone. En laissant évaporer spontanément une telle solution, toutes les impuretés rampent aux parois du vase, et la matière elle même se dépose au fond, bien cristallisée et tout à fait blanche.

En même temps que le β-nitrocymène, il s'est encore formé de l'acide p-toluique, qui reste dans les liqueurs mères alcooliques; on peut l'extraire d'ailleurs du produit brut par une faible solution de soude.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES, ANALYSES ET POIDS MOLÉCULAIRE DU PRÉTENDU β-NITROCYMÈNE.

Dans les dissolvants usuels le β-nitrocymène cristallise en petites aiguilles arrangées radialement. Les plus beaux cristaux furent obtenus par évaporation lente et spontanée d'une solution dans du sulfure de carbone; alors ils ont souvent une longueur de plus d'un centimètre.

Le β-nitrocymène est facilement soluble dans l'acide acétique et l'alcool chauds, dans l'acétone, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther à la température ordinaire; peu soluble dans l'alcool froid et dans l'essence de pétrole froid ou bouillant.

Le point de fusion est à 125°. Soumis à une cristallisation fractionnée, le point de fusion des différentes fractions était le même.

Les analyses eurent le résultat suivant et amenèrent à la formule empirique $C_9H_3AzO_2$.

I. 0.2004 gr. de mat. donnèr. 0.0912 H_2 et 0.4874 CO_2.
II. 0.2316 „ „ „ 0.5632 „
III. 0.2302 „ „ „ 0.0980 „ „ 0.5588 „
IV. 0.2496 „ „ „ 0.1110 „ „ 0.6096 „
V. 0.1956 „ „ „ 14.4 c.m.^{3} d'Az. à 16° press. bar. 771.5.
VI. 0.2494 „ „ „ 18.2 „ „ „ 10° „ „ 755.0; et 0.01148 H_2O.
VII. 0.1960 „ „ „ 14.6 „ „ „ 16° „ „ 747.0..

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Calc. p. $C_9H_8AzO_2$.
C	66.33	66.32	66.20	66.6	—	—	—	66.66
H	5.05	—	4.73	4.92	—	5.11	—	4.94
Az	—	—	—	—	8.7	8.6	8.5	8.6

La densité de vapeur du β-nitrocymène ne pouvait pas être déterminée, car en essayant de le distiller dans le vide il détona à environ 160°. On eut donc recours à la méthode de M. Raoult [1]) pour la détermination du poids moléculaire. Le „coefficient d'abaissement" fut calculé d'après des expériences, faites avec une solution dans l'acide acétique.

Quand M représente le poids moléculaire d'un corps quelconque, A le coefficient d'abaissement, on sait que M. Raoult a trouvé que

$$MA = \text{Const.}$$

pour un même dissolvant. A est le nombre de degrés que le point de congélation d'un dissolvant est abaissé par la solution d'un gramme de matière en 100 gr. de ce dissolvant. Or, la constante dans l'équation citée est, selon les expériences de M. Raoult, 39 pour l'acide acétique.

Pour A fut trouvé dans deux séries d'expériences 0.14 et 0.14. L'acide acétique, avec lequel on expérimenta avait son point de congélation à 12°.50. 1.157 gr. de β-nitrocymène furent dissous dans 117.9 gr. d'acide acétique; alors le point de congélation fut trouvé:

I. 12°.36, II. 12°.36, en moyenne 12°.36, d'où A = 0.14.

---

1) A. ch. [5] 28.134; [6] 2.66.

A cette solution fut encore ajoutée 0.809 gr. de matière. Point de congélation de la solution alors présente:

I. 12°.25, II. 12°.27, en moyenne 12°.26, d'où A = 0.14.

Quand on divise 39 par 162, c'est-à-dire le poids moléculaire d'une combinaison $C_9H_8AzO_2$, on obtient pour quotient 0.24. Mais divisant 39 par le double de 162, le quotient est 0.12. Comme ce quotient est presque égal à A, on voit qu'en adoptant la formule $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ le chiffre calculé pour A s'accorde sensiblement avec celui qu'a fourni l'expérience. Il s'en suit donc que la molécule du β-nitrocymène est représentée par cette dernière formule. Or il faut, pour qu'une combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ puisse se former du cymène, que deux molécules de ce corps se soient réunies avec perte de 2 atomes de carbone.

ACTION DE SOUDE OU DE POTASSE CAUSTIQUES SUR LA COMBINAISON $C_{18}H_{16}Az_2O_4$.

Cette action fut étudiée d'abord pour assurer, mieux que par les propriétés physiques seulement, l'identité du produit obtenu et analysé par moi avec celui qu'ont examiné M.M. Fittica et von Gerichten; ensuite pour rechercher de nouvelles données sur la constitution probable du β-nitrocymène.

a. En solution aqueuse. 1 gr. du β-nitrocymène fut introduit dans un petit ballon muni d'un tube qui aboutissait sous l'eau pour pouvoir recueillir des gaz s'ils s'en développaient; ensuite on versa dans le ballon une solution de 1 gr. de sodium dans 40 gr. d'eau.

Le contenu du ballon fut bouilli et par là le β-nitrocymène entrait en solution avec une couleur d'un brun clair. Il ne s'était pas dégagé de gaz, qui put être recueilli sur l'eau.

Quand le liquide eut repris la température ambiante il fut

acidifié avec de l'acide sulfurique dilué, qui précipita de l'acide p-toluique, point de fusion 176°.

Dosage d'argent dans le sel d'argent: 0.1248 gr. de sel donnèrent 0.0552 gr. d'Ag.

	Trouvé:	Calculé:
Ag.	44.2	44.4

Dans le filtratum de l'acide paratoluique on rechercha les acides nitreux et nitrique mais avec un résultat négatif.

b. En solution alcoolique. A 10 gr. du β-nitrocymène suspendu dans 100 gr. d'alcool fut ajoutée lentement une solution aqueuse (1 : 2) de 4 gr. de potasse caustique; 3.5 gr. eurent suffi pour neutraliser tout l'acide p-toluique qui put se former, lors qu'on admet que 1 molécule $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ donnait 2 molécules $C_8H_8O_2$. La liqueur s'était chauffée un peu, était devenue rouge, et présentait une réaction alcaline.

Dans la distillation de l'alcool au bain-marie, il passa en même temps de l'ammoniaque. J'ai examiné suivant la méthode de M. VAN ROMBURGH [1]) s'il se trouvait des amines dans ce distillatum ammoniacal, mais avec un résultat négatif.

Après l'éloignement de l'alcool il restait dans le ballon une masse cristalline rouge-brun, imbibée d'une matière huileuse, qui put en être extraite par de l'éther; celui-ci laissa après évaporation une liqueur brun-foncé, mais se distillant incolore avec des vapeurs d'eau. Ce distillatum aqueux fut épuisé par de l'éther, qui fut séché, puis chassé. Il restait maintenant une liqueur incolore, d'une odeur très-agréable, et bouillant après quelques distillations de 230°—233°. En voici l'analyse:

0.2201 gr. de matière donnèrent 0.1474 H_2O et 0.5930 CO_2.

	Trouvé:	Calculé pour $C_8H_7O_2.C_2H_5$.
C	73.5	73.2
H	7.4	7.3

C'était donc l'éther éthylique de l'acide p-toluique. M. NOAD [2])

1) R. 4, 189.
2) A. 63, 281.

en trouva le point d'ébullition à 228°, ce qui s'accorde assez bien avec le chiffre trouvé tout à l'heure.

La masse cristalline, qui restait après l'extraction avec de l'éther, était pour la majeure partie du p-toluate de potassium, souillé par des produits résineux.

On n'y put trouver ni acide cyanhydrique, ni acides cyanurique, nitreux ou nitrique.

Encore une expérience fut entreprise pour voir s'il ne serait pas possible d'obtenir tout l'azote du β-nitrocymène sous la forme d'ammoniaque, par une ébullition prolongée avec de la potasse caustique en excès. Mais après six heures il ne s'était formé d'ammoniaque qu'une quantité correspondant à un peu plus du quart de tout l'azote, contenu dans la combinaison.

Quoique l'action des alcalis ne puisse pas encore être représentée dans une équation, il semble que la formation du toluate de potassium, aussi bien que celle de l'éther toluique indiquent la présence du groupe toluyle $CH_3.C_6H_4.CO$ dans le β-nitrocymène, et que l'azote n'est pas directement lié au chaînon de la benzine, parce qu'il est éloigné dans cette réaction partiellement comme AzH_3, partiellement sous une autre forme, difficile à préciser. Parce que le groupe méthyle du cymène est resté intact, il suit de là encore, que l'azote doit se trouver dans la chaîne latérale, qui était propyle dans le cymène.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LA COMBINAISON $C_{18}H_{16}Az_2O_4$.

Cette action ne fut étudiée que dans le but de voir si ici encore il se forme de l'acide p-toluique. Cela était ainsi en effet. De l'acide sulfurique chauffé à 50° dissout le β-nitrocymène sans dégagement de gaz et en se colorant d'un brun foncé. En versant la solution dans de l'eau la couleur

disparut et il se sépara des flocons blancs d'acide p-toluique. Point de fusion trouvé à 175°.

Analyse du sel d'argent: 0.1046 gr. de sel donnèrent 0.0468 gr. d'Ag.

	Trouvé:	Calculé:
Ag	44.7	44.4

Le filtratum de l'acide p-toluique se colore en rouge lorsqu'on le neutralise.

EXPÉRIENCES DE RÉDUCTION.

a. Avec l'amalgame de sodium (3 %) *en solution alcoolique.* L'amalgame fut introduit en petites portions dans la solution alcoolique tiéde. Celle-ci se colore en brun et il y a un fort dégagement de gaz. Evaporée et traitée avec de l'acide sulfurique dilué, on obtint des flocons jaune clair, qui n'étaient autre chose que l'acide p-toluique. Après une purification il avait le point de fusion à 176°. Dosage de l'argent dans le sel d'argent:

0.1592 gr. de matière donnèrent 0.0798 gr. d'Ag.

	Trouvé:	Calc. p. $C_8H_7O_2Ag$:
Ag	43.9	44.4

Ce n'était donc pas l'amalgame qui avait agi, mais la soude caustique formée, parce que celle-ci change le β-nitrocymène en acide p-toluique.

b. Avec le chlorure d'étain en solution alcoolique. 1 partie de la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ fut suspendue dans de l'alcool et ensuite additionnée d'une solution aqueuse de 6.4 parties de $SnCl_2$, étant plus que nécessaire pour enlever tout l'oxygène et y substituer de l'hydrogène. Il n'y eut point de réaction à la température ordinaire; ce ne fut qu'en chauffant au bain-marie que le β-nitrocymène entra en solution avec une couleur jaune; en même temps la liqueur sentait l'acide prussique. Quand on en distilla une

petite fraction, celle-ci donna une réaction intense de bleu de Prusse.

Pour trouver les autres produits de la réaction l'alcool fut distillé et le résidu brunâtre traité avec des vapeurs d'eau. Il passa alors des gouttes incolores, plus lourdes que l'eau qui sentaient l'éther éthylique de l'acide p-toluique. Elles furent extraites de l'eau par de l'éther, qu'on séchait, puis distillait. Il restait alors un liquide incolore bouillant de 225°—230°, tandis que le point d'ébullition de l'éther toluique est à 228°. C'était donc bien lui qui s'était formé. Après l'évaporation de cet éther il restait dans le petit matras une matière blanche, aisément soluble dans de l'ammoniaque qui, après avoir été précipitée par de l'acide chlorhydrique, fondait à 176°; c'était donc de l'acide p-toluique.

Ici encore s'était donc formé l'éther toluique. Il n'est pas impossible que cet éther doive en partie sa production à l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool et l'acide p-toluique formé tout d'abord, quoique la présence de l'eau doive considérablement entraver sa formation.

c. Avec l'acide acétique et la poudre de zinc. 1 partie de β-nitrocymène était mêlée intimement avec 20 parties de poudre de zinc; ensuite ce mélange fut introduit en petites portions dans une liqueur faiblement bouillante, consistant en 40 parties d'acide acétique glacial et 15 parties d'eau. Par chaque portion qui est introduite on voit apparaître une coloration brun-clair, qui cependant disparaît bientôt, de sorte que le liquide devient de nouveau incolore, ou ne reste que faiblement jaune. On n'ajoutait pas de nouvelle quantité du mélange avant que la coloration, causée par la précédente, eût à peu près disparu. Il est bon de ne pas prendre plus que 2 gr. de β-nitrocymène pour une opération et de l'introduire dans environ une demi-heure dans le liquide; car en prenant une quantité plus considérable, il n'est pas possible de ne tenir le liquide que faiblement coloré.

Quand on a introduit ainsi les 2 gr. de β-nitrocymène, mêlés aux 40 gr. de poudre de zinc, le liquide est le plus souvent un peu jaune, quelquefois sans couleur. On le verse dans de l'eau froide, dans laquelle viennent bientôt nager des flocons blancs ou gris très volumineux d'un nouveau corps. On les recueille sur un filtre plié, les lave avec de l'eau et les cristallise ensuite deux ou trois fois dans l'alcool; ainsi on gagne de petites aiguilles faiblement roses, ayant un point de fusion de 159°. Le rendement est environ de $^1/_3$ du poids du β-nitrocymène employé. Ce rendement cependant dépend beaucoup de la pureté de la substance mère; quand celle-ci est employée, ayant encore une couleur jaune, on obtient plus de produits résineux qui sont un sérieux obstacle à la purification du produit de la réduction et en dépriment le rendement.

La combinaison, obtenue de la manière décrite et fondant à 159° est exempte d'azote. En voici les analyses, qui indiquent la formule $C_{18}H_{18}O_2$:

I.	0.2581 gr.	de matière	donnèrent	0.7654 CO_2	et	0.1623 H_2O.	
II.	0.2309 „	„	„	0.6835 „	„	0.1452	„
III.	0.2170 „	„	„	0.6414 „	„	0.1360	„

	I.	II.	III.	Calc. p. $C_{18}H_{18}O_2$.
C	80.8	80.78	80.61	81.17
H	6.98	6.99	6.9	6.82

La combinaison $C_{18}H_{18}O_2$ ne peut pas être sublimée; quand elle est chauffée au dessus de son point de fusion, elle se carbonise bientôt. Elle se dissout très peu dans l'alcool froid et dans l'essence de pétrole; dans l'alcool bouillant et dans la benzine elle est assez soluble. Elle n'est pas dissoute par de l'acide chlorhydrique concentré ni par des alcalis.

Quand on compare les formules empiriques du prétendu β-nitrocymène $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ et du produit de réduction $C_{18}H_{18}O_2$, on voit que celui-ci a deux atomes d'hydrogène au lieu de 2 Az et de 2 O de celui-là. On peut en conclure que le β-nitrocymène ne contient pas de groupes nitro, parce que

dans les cas assez rares où ceux-ci sont éliminés par réduction, ils sont simplement remplacés par de l'hydrogène. Du reste, la présence de ces groupes était devenue déjà invraisemblable par les indications gagnées sur la présence des groupes toluyle; parce que ces derniers contiennent aussi de l'oxygène, il n'en reste pas assez pour former deux groupes AzO_2 dans le β-nitrocymène.

EXAMEN DU PRODUIT DE RÉDUCTION $C_{18}H_{18}O_2$.

a. Traitement avec le chlorure d'acétyle. Pour trouver la structure de ce produit il était nécessaire de savoir comment l'oxygène y était lié. Un des moyens pour éclaircir cette question était d'étudier l'action du chlorure d'acétyle.

Du chlorure d'acétyle récemment distillé fut versé sur le produit de réduction en telle quantité que celui-ci entra entièrement en solution à la température d'ébullition du chlorure. On fit bouillir cette solution pendant quelque temps au réfrigérant ascendant, puis le chlorure fut chassé par distillation. Il restait une masse cristalline brunâtre qui, cristallisée dans l'alcool se montrait en petites plaques très minces, incolores, et d'un éclat magnifique. Leur point de fusion était à 164°.

Les analyses menèrent à la formule $C_{18}H_{16}O$.

I. 0.2068 gr. de matière donnèrent 0.1262 H_2O et 0.6562 CO_2.
II. 0.2364 „ „ „ „ 0.1382 „ „ 0.7498 „

	I.	II.	Calc. p. $C_{18}H_{16}O$.
C	86.53	86.5	87.1
H	6.78	6.5	6.45

Par l'action du chlorure d'acétyle la combinaison était donc deshydratée; il ne s'était pas formé de combinaison acétylique.

En supposant que le produit de réduction se soit

formé du β-nitrocymène sans condensation de plusieurs molécules en une, et sans dédoublement, simplement par la substitution de 2 Az et de 2 O par 2 H, on peut composer plusieurs formules de structure pour cette combinaison. En tenant compte de la probabilité des groupes toluyle dans le β-nitrocymène, la plus simple structure du produit de réduction est:

$$CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_4 . CH_3$$

qui représente la combinaison comme un dikétone (1.4), classe de corps, récemment étudiée par M. Paal [1]) et M. Knorr [2]).

Ces chimistes ont trouvé que ces corps peuvent perdre les éléments de l'eau sous l'influence des réactifs déshydratants en se transformant en des dérivés du furfurane; qu'ils donnent des dérivés du pyrrol sous l'influence de l'ammoniaque; enfin qu'ils peuvent se changer en des dérivés du thiophène par un traitement avec le tri- ou pentasulfure de phosphore. C'est justement parce que la combinaison $C_{18}H_{18}O_2$ avait perdu de l'eau, en la traitant avec le chlorure d'acétyle, que la possibilité de cette structure fut soupçonnée.

Une affirmation fut trouvée dans le fait, que la réaction sur les dikétones (1.4), décrite par M. Knorr [3]), se montre nettement en l'appliquant sur le produit de réduction. C'est pourquoi l'action de l'ammoniaque et celle du pentasulfure de phosphore sur ce produit furent étudiées.

b. Traitement avec l'acétate d'ammoniaque. Suivant une méthode de M. Knorr [4]) on ajouta à une solution concentrée et faiblement bouillante du produit de réduction dans de l'acide acétique glacial, de l'acétate d'ammoniaque, dissous dans ce même dissolvant; puis on fit bouillir le tout. Après un certain temps on vit se séparer du liquide de petites

---

1) B. 17, 913, 2756; 18, 367, 2251.
2) B. 17, 2863; 18, 299, 1558.
3) B. 19, 46.
4) B. 18, 299.

lames cristallines. On chauffa encore une demi-heure ; ensuite on fit refroidir la solution. Quand elle eut repris la température ambiante, elle s'était changée en une bouillie de cristaux. On les rassembla sur un filtre, les lava avec de l'eau pour enlever l'acétate d'ammoniaque, puis on les cristallisa dans l'alcool. Les cristaux ainsi obtenus ressemblent beaucoup à ceux de la combinaison $C_{18}H_{16}O$; seulement ils ont un reflet bleuâtre dont les autres sont dépourvus. Du reste, les deux corps sont tout à fait différents. Celui qui a été obtenu ici fondait à 197° et contenait de l'azote.

En voici les analyses, qui s'accordent avec la formule $C_{18}H_{17}Az$.

I. 0.2046 gr. de matière donnèrent 0.1266 H_2O et 0.6514 CO_2.
II. 0.2173 „ „ „ „ 11.5 cm.³ d'Az. à 22° et press. bar. 759 mm.

	I.	II.	Calc. p. $C_{18}H_{17}Az$.
C	86.8	—	87.4
H	6.8	—	6.9
Az	—	5.95	5.66

L'action de l'ammoniaque sur la combinaison $C_{18}H_{18}O_2$ avait donc été la même que sur les dikétones (1.4). On peut donc nommer le corps $C_{18}H_{17}Az$ diparatolylpyrrol. La combinaison $C_{18}H_{17}Az$ serait donc un dérivé du pyrrol. Comme cette classe de corps, elle donna, en la bouillant avec de l'acide chlorhydrique, une résine rouge cerise, qui était soluble dans de l'alcool. Avec de l'isatine il se forma après quelques jours une coloration rouge très intense. Cependant il n'était pas possible d'obtenir un dérivé potassique ni par traitement avec de la potasse en solution alcoolique absolue, ni avec le métal lui-même, introduit dans une solution éthérique.

c. Traitement avec le pentasulfure de phosphore. Des poids égaux de la combinaison $C_{18}H_{18}O_2$ et de P_2S_5 furent mêlés intimement, et chauffés pendant une demi-heure entre 170° et 180° en tube scellé. En l'ouvrant il s'échappait du sulfure d'hydrogène sous pression. La substance solide dans le tube

fut pulvérisée et laissée pendant quelque temps en contact avec une solution de soude caustique pour enlever l'excès de pentasulfure de phosphore et les autres combinaisons phosphoriques formées. Puis on filtrait et l'on épuisait ensuite la matière restée sur le filtre avec de l'alcool bouillant. La matière qui se déposa de ce liquide était encore fortement colorée, et put être purifiée par solution dans un peu de sulfure de carbone (ce qui se fit très facilement) et précipitée par de l'alcool absolu, dans lequel la nouvelle substance est très peu soluble à froid. Cependant on ne réussit pas de cette manière à obtenir une matière blanche; on ne l'atteignit que par sublimation, ce qui causa une grande perte de substance. Quand on cristallise la substance sublimée encore une fois dans l'alcool, on l'obtient en petites lames, ressemblant beaucoup aux deux autres corps obtenus du produit de réduction, mais contenant du soufre et fondant à 171°. Avec de l'isatine et de l'acide sulfurique elle donna une coloration vert-foncé et très intense.

Analyse: 0.2021 gr. de matière donnèrent 0.1144 H_2O et 0.6038 CO_2.

	Trouvé:	Calc. p. $C_{18}H_{16}S$:
C	81.5	81.8
H	6.3	6.1

On peut donc nommer cette combinaison $C_{18}H_{16}S$ diparatolylthiophène.

On voit que les propriétés chimiques de la combinaison $C_{18}H_{18}O_2$ s'accordent très-bien avec des dikétones (1.4); la structure soupçonnée devient donc très vraisemblable. Par voie de synthèse on la prouva définitivement.

SYNTHÈSE DU PRODUIT DE RÉDUCTION $C_{18}H_{18}O_2$.

Une combinaison de la structure:

$$\underset{1}{CH_3} . C_6H_4 . \underset{4}{CO} . CH_2 . CH_2 . \underset{4}{CO} . C_6H_4 . \underset{1}{CH_3}$$

peut être considérée comme du chlorure de succinyle dont les deux atomes de chlore sont substitués par deux groupes paratoluyle. Or, MM. CLAUS et WOLLNER [1]) ont indiqué une modification spéciale de la méthode générale de MM. FRIEDEL et CRAFTS, pour la réaction entre des chlorures d'acides gras monobasiques et des hydrocarbures de la série aromatique, en présence du chlorure d'aluminium. Pour la synthèse d'une combinaison de la structure indiquée on n'avait donc qu'à étendre cette modification sur le chlorure de succinyle, en le faisant réagir sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium. Il était à risquer, il est vrai, que le toluène ne fût attaqué à la place para; cependant, comme M. CLAUS [2]) a trouvé que le chlorure d'acétyle attaque le toluène exclusivement à cette place, on put espérer qne ce serait de même encore ici; dans le cas contraire on devait s'attendre à la formation d'un isomère du corps $C_{18}H_{18}O_2$, parce que celui-ci, comme dérivant du cymène, devait être une combinaison dipara.

On fit donc couler, selon les indications des MM. CLAUS et WOLLNER, un mélange de 100 gr. de toluène et de 30 gr. de chlorure de succinyle dans un matras, contenant 100 gr. de Al_2Cl_6 justement couverts par du sulfure de carbone. Après quelques minutes un dégagement d'acide chlorhydrique montra le commencement de la réaction, qui finit environ une demi-heure après que tout le mélange fut introduit. Alors tout fut versé dans de l'eau froide, au dessous de laquelle se formait bientôt une couche liquide de sulfure de carbone chargée des produits de la réaction, et dans

1) B. 18, 1856.
2) B. 19, 234.

l'eau nageaient des flocons rouge-gris. Ceux-ci furent recueillis sur un filtre, celle là fut traitée par des vapeurs d'eau, qui enlevèrent le sulfure de carbone et du toluène non-attaqué et laissèrent une masse solide d'une couleur foncée, qui fut épuisée à diverses reprises par de l'alcool bouillant. Par refroidissement on gagna ainsi une première cristallisation, à laquelle on joignit les flocons mentionnés. Tous les deux furent ensuite purifiés par des cristallisations dans l'acide acétique et l'alcool; de cette manière on gagna enfin de petites aiguilles faiblement rouges, avec un point de fusion de 159°, c'est-à-dire celui du corps $C_{18}H_{18}O_2$. Comme lui il donne par traitement avec de l'acétate d'ammonium une combinaison, cristallisant en plaques minces caractéristiques du corps $C_{18}H_{17}Az$, fondant à 197° comme celui-ci. Enfin l'analyse donna les chiffres, exigés par la formule $C_{18}H_{18}O_2$.

0.2025 gr. donnèrent 0.1266 H_2O et 0.6036 CO_2.

	Calculé:	Trouvé:
C	81.17	81.2
H	6.82	6.9

La combinaison $C_{18}H_{18}O_2$ était donc réellement née, et par là il est prouvé que la structure soupçonnée est en effet la vraie.

Quelques expériences furent faites pour retourner du produit de réduction au β-nitrocymène. Mais ni avec de l'acide nitrique, ni avec de l'acide nitreux, réagissant sur des solutions alcooliques, ou acétiques, à froid ou à chaud le corps $C_{18}H_{18}O_2$ ne fut attaqué. Seulement en le chauffant avec de l'acide nitrique rouge, p. s. 1.5, au bain-marie, on obtint une combinaison contenant de l'azote, mais fondant à environ 138°, et qui n'était donc pas le β-nitrocymène. On n'a pas poursuivi plus loin ces tentatives.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ALCOOLIQUE SUR LA COMBINAISON $C_{18}H_{16}Az_2O_4$.

Quoique l'étude de cette réaction ait coûté beaucoup de matière et de temps, le résultat n'en a pas été tout-à-fait satisfaisant, en tant qu'il ne fut possible que de caractériser d'une manière suffisante, l'un des deux corps cristallisés qui se forment.

Quand on introduit du β-nitrocymène en petites portions dans de l'ammoniaque alcoolique très fort, il s'y dissout très rapidement avec une couleur d'un jaune-vert. En évaporant cette solution au bain-marie, il en reste une matière sirupeuse, qui après quelque temps devient solide.

En traitant celle-ci avec de l'éther, une matière blanche (A) reste non dissoute. La solution éthérique, qui sent le p-toluate d'éthyle, contient encore plus de cette substance A; on peut la gagner, en évaporant l'éther et en traitant le résidu par de la benzine chaude; alors A ne se dissout que peu. La séparation de l'autre produit cristallisé est bien plus difficile; il se trouve dans les liqueurs mères benziniques. En les évaporant il reste un dépôt cristallin, d'où l'on tire, après de nombreuses cristallisations, une petite quantité d'aiguilles d'un rouge-brun (B).

La substance A. On la purifie en la cristallisant par une petite quantité d'alcool, dans lequel elle est très soluble, ensuite par cristallisation dans l'eau. Elle se montre alors en rectangles incolores, fondant à 158°—159°. Comme il a déjà été dit, ils sont difficilement solubles dans l'éther et la benzine; c'est de même quant à l'eau froide; dans de l'eau bouillante ils sont assez solubles.

Les analyses donnèrent les résultats suivants:

I. 0.2058 gr. de matière donnèrent 0.1352 H_2O et 0.5370 CO_2.
II. 0.2154 „ „ „ „ 0.1351 „ „ 0.5560 „
III. 0.2056 „ „ „ „ 17.8 cm.^{3} d'Az, temp. 18°, press. bar. 761.5.

	I.	II.	III.	Calc. p. C_8H_9AzO.
C	71.1	70.4	—	71.1
H	7.2	6.9	—	6.7
Az	—	—	10.0	10.4

La formule C_8H_9AzO est celle de l'amide de l'acide p-toluique $CH_3 . C_6H_4 . COAzH_2$. Parce qu'il n'était pas du tout impossible que cette amide se formât dans les conditions données, la combinaison C_8H_9AzO fut traitée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique, à 150° pendant $2^1/_2$ heures; si elle était en effet l'amide, elle devait se transformer dans ce traitement, en acide p-toluique et ammoniaque. Ce fut justement le cas; le tube contenait après le chauffage, des cristaux fondant à 178°; ils étaient solubles dans de l'ammoniaque, et le dosage du sel d'argent affirmait qu'on avait affaire à l'acide p-toluique.

0.2106 gr. donnèrent 0.0939 d'Ag.

	Trouvé:	Calculé:
Ag	44.6	44.4

Le liquide, qui se trouvait aussi dans le tube, était une solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'amide de l'acide p-toluique est mentionnée trois fois dans la littérature chimique. La première fois par M. Cahours [1]) qui n'en donne cependant pas les propriétés physiques. Ensuite par M. Spica [2]), et quelques années plus tard par M. Fischli [3]), mais leurs données diffèrent considérablement quant au point de fusion, que le premier a trouvé à 135°—136°, le second à 151°. Parce que le point de fusion trouvé par moi différait encore de ces deux, il fut nécessaire de préparer l'amide p-toluique afin de vérifier ses propriétés.

Le p-toluate d'ammonium bien sec fut chauffé pendant 5 heures à 230° en tube scellé; c'est ainsi que M. Hofmann a préparé les amides des acides gras, méthode qui prouvait ici encore son efficacité pour la préparation de l'amide désirée. La masse cristalline qui se trouvait alors dans le tube fut lavée avec de l'ammoniaque diluée, puis recristallisée

1) A. 108, 317. 2) B. 9, 82. 3) B. 12, 615.

quelques fois par l'eau. On obtint ainsi des cristaux incolores ressemblant parfaitement à ceux obtenus avec le β-nitrocymène, et fondant au même thermomètre que ceux-ci, à la même température de 158°—159°. Encore, tous les deux étaient difficilement solubles dans de l'éther.

Le dosage d'azote donna le résultat suivant:

0.2089 gr. de matière donnèrent 18°.2 cm.³ d'Az; temp. 17°.0; press. bar. 749.0.

	Trouvé:	Calc. p. C_8H_9AzO;
Az	9.9	10.4

La formation de l'amide p-toluique est un nouvel appui pour la supposition que le β-nitrocymène contient le groupe toluyle. Sous l'influence de l'ammoniaque ce groupe se sépare et se combine avec le groupe AzH_2 de l'ammoniaque.

On pourrait penser que l'amide dut sa formation à l'action de l'ammoniaque sur de l'éther p-toluique, primairement formé. Ce n'est cependant pas probable, parce que l'ammoniaque ne réagit avec l'éther qu'à une température élevée, et ici l'amide est née à la température ordinaire.

B. Les aiguilles. Cette substance n'a pas été étudiée à fond, parce qu'elle est très difficile à obtenir en quantité suffisante. En voici les analyses:

I. 0.2143 gr. de matière donnèrent 0.0948 H_2O et 0.4704 CO_2.
II. 0.2185 „ „ „ „ 0.0918 „ „ 0.4810 „
III. 0.2054 „ „ „ „ 37.3 cm.³ d'Az., temp. 18°, press. bar. 752.6.

	I.	II.	III.	Calc. p. $C_{10}H_9Az_3O_2$.
C	59.9	60.0	—	59.1
H	4.9	4.7	—	4.4
Az	—	—	20.8	20.7

Parce que ces analyses ne s'accordent pas assez avec la théorie pour $C_{10}H_9Az_3O_2$, cette formule n'a qu'une valeur approximative. Seulement la proportion de 10 at. de C. sur 3 at. d'Az paraît suffisamment constatée. La combinaison fond à 162°. Elle n'est pas soluble dans des alcalis, ni dans l'acide chlorhydrique.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LA COMBINAISON $C_{18}H_{16}Az_2O_4$.

A. En tube scellé, à 140°. 2 gr. de β-nitrocymène et dix cc. d'acide chlorhydrique concentré furent chauffés dans un tube scellé pendant six heures à 140°; l'air dans le tube avait été chassé auparavant par du gaz chlorhydrique.

Quand le tube fut ouvert, des gaz s'échappèrent sous une pression assez grande, et furent recueillis sur du mercure. D'abord on y introduisit un peu d'eau, afin d'absorber le gaz chlorhydrique. Il n'y eut lieu qu'une petite contraction de volume. Ensuite les gaz furent agités avec de l'eau de chaux qui se troubla fortement, ce qui indiquait l'acide carbonique. Pour l'éloigner entièrement, on introduisit de la lessive de potasse; ainsi fut absorbé environ $^2/_3$ du volume total. Le restant $^1/_3$ brûlait avec la flamme bleue, caractéristique pour l'oxyde de carbone.

Outre ces gaz, le tube contenait des cristaux d'acide p-toluique. Ils furent recueillis sur un filtre, lavés, séchés et pesés. Leur poids était de 1.76 gr. De 2 gr. de β-nitrocymène, on peut obtenir théoriquement 1.68 gr. d'acide toluique. Il suit de là que les noyaux benzéniques de la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ doivent avoir donnés tous les deux de l'acide p-toluique.

Le liquide, qui se trouvait encore dans le tube, fut évaporé à siccité; il en restait un sel peu coloré, qui devint incolore par un lavage avec de l'alcool absolu et par recristallisation dans l'eau. Ce sel était du chlorhydrate d'ammoniaque.

B. Action de l'acide chlorhydrique bouillant. Le β-nitrocymène n'est attaqué que lentement par l'acide chlorhydrique à son point d'ébullition. On fit donc bouillir le mélange pendant deux jours à un réfrigérant ascendant. Il s'était formé beaucoup d'acide p-toluique qu'on filtra.

Le filtratum était un liquide jaune; une partie en fut rendue alcaline; en y versant ensuite de la liqueur de FEHLING

celle-ci fut fortement réduite, déjà à la température ordinaire, ce qui indique la présence de l'hydroxylamine.

On put la reconnaître encore mieux en évaporant à siccité le filtratum, et en extrayant le résidu cristallin avec de l'alcool absolu chaud. Ce qui était entré en solution cristallisait par refroidissement, et cette cristallisation fut encore traitée de la même manière. Ainsi fut gagné une petite quantité d'un sel blanc qui réduisit fortement la liqueur de FEHLING, déjà à la température ambiante, ainsi qu'une solution ammoniacale d'argent; il avait son point de fusion de 147°—149°, tandis que le chlorhydrate d'hydroxylamine fond à 151°. La quantité obtenue du sel n'était pas suffisante pour un dosage d'azote ou de chlore.

L'autre partie du filtratum fut évaporée à siccité; le résidu était cristallin et souillé par un peu de résine. Par de l'eau on put en extraire la substance cristalline. On rendit cette solution alcaline par de l'ammoniaque; elle était devenue alors rouge. Quand on versa ensuite une solution de chlorure de calcium dans la solution chaude, il se forma un précipité, qui était insoluble dans de l'acide acétique bouillant, mais soluble dans de l'acide chlorhydrique. Le dosage de chaux dans ce précipité donna le résultat suivant:

0.0835 gr. de matière donnèrent 0.0320 CaO.

	Trouvé:	Calc. p. $CaC_2O_4 + H_2O$:
CaO	38.4	38.3

Le précipité était donc l'oxalate de calcium $CaC_2O_4 + H_2O$. Il ne s'en était formé qu'une petite quantité.

SYNTHÈSE DU PRÉTENDU β-NITROCYMÈNE PAR LA P-TOLYLMÉTHYLKÉTONE $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_3$.

Dans ce qui précède on a indiqué déjà quelques fois la possibilité, que la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ contînt deux groupes toluyle. Par la dite synthèse cela fut prouvé définitivement. L'ordre d'idées qui me guida fut le suivant:

M. WIDMANN [1]) avait constaté que le cymène se transforme en p-tolylméthylkétone par un traitement prudent avec de l'acide nitrique p. s. 1.4. Or en traitant la matière huileuse, obtenue comme produit accessoire dans la préparation du β-nitrocymène, de la manière indiquée par M. WIDMANN pour la séparation de la kétone, il ne fut pas possible de l'obtenir. Parce que la kétone a 9 at. de carbone, et le β-nitrocymène en a 18, on présuma qu'elle était le produit primaire de l'action de l'acide nitrique sur le cymène, qui donna ensuite avec l'acide nitrique la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$.

Pour prouver que cette supposition était juste, la p-tolylméthylkétone fut préparée selon la méthode de MM. CLAUS et WOLLNER [2]). On l'ajouta à son poids décuple d'acide nitrique p. s. 1.4, et l'on agita les liquides prudemment; la température monta un peu. On continua ce traitement jusqu'à ce qu'une goutte de la couche huileuse, nageant sur l'acide devint tout à fait solide en la frottant sur un verre de montre avec une baguette de verre.

Alors on versa le tout dans de l'eau froide, au dessous de laquelle se rassembla une huile très épaisse, qui devint bientôt solide. En cristallisant cette masse par l'alcool on obtint de belles petites aiguilles, ressemblant beaucoup à celles du β-nitrocymène. Le rendement parut être quantitatif.

Les cristaux ainsi obtenus fondent à 125°; chauffés avec des alcalis ou avec de l'acide sulfurique concentré, ils donnent l'acide p-toluique; et par réduction avec de la poudre de zinc et de l'acide acétique dilué on put obtenir, avec les mêmes phénomènes qu'avec le β-nitrocymène, le produit de réduction fondant à 159°.

La combinaison fondant à 125° avait donc les mêmes propriétés que le β-nitrocymène; un dosage d'azote affirma encore l'identité.

---

1) B. **19**, 586.
2) B. **18**, 1856; **19**, 234.

0.2267 gr. de matière donnèrent 17.4 cm.^{3} d'Az à 15°; press. bar. 756 mm.

	Trouvé:	Calc. p. $C_{18}H_{16}Az_2O_4$:
Az	8.9	8.6

Voici donc la preuve directe, donnée pour la présence de deux groupes toluyle dans la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$. L'action de l'acide nitrique sur la p-tolylméthylkétone s'est donc bornée au groupe méthyle, lié directement au groupe carbonyle; il y a eu lieu une soustraction d'hydrogène et une substitution, tandis que deux molécules de la kétone se sont unies.

STRUCTURE DE LA COMBINAISON $C_{18}H_{16}Az_2O_4$.

Comme la présence de deux groupes toluyle est constatée dans cette combinaison, on peut écrire sa formule ainsi:

$$\underset{1}{CH_3} . C_6H_4 . \underset{4}{CO} . C_2H_2Az_2O_2 . \underset{4}{CO} . C_6H_4 . \underset{1}{CH_3}$$

et il reste encore à discuter la structure du groupement $C_2H_2Az_2O_2$.

Or, dans ce qui précède il y a quelques données qui rendent probables la structure:

$$— C (AzOH) . C(AzOH) —$$

Par la présence de l'acide oxalique, parmi les produits obtenus du β-nitrocymène par l'action de l'acide chlorhydrique, il est prouvé que les deux atomes de carbone y sont directement liés entr'eux. L'acide carbonique et l'oxyde de carbone, obtenus en chauffant en tube scellé, peuvent être considérés comme provenant d'acide oxalique.

Par la naissance de l'acide cyanhydrique, en réduisant la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ avec du chlorure d'étain, il devient probable que l'azote est directement lié au carbone.

Enfin la naissance de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine dans les conditions décrites rend probable la présence du groupement oximido. Car voici des faits, parfaitement ana-

logues à ceux qui sont décrits ici. M. Gutknecht a chauffé la nitrosométhylacétone $CH_3 . CO . C(AzOH) . CH_3$ en tube scellé à 140° avec de l'acide chlorhydrique et obtint de l'ammoniaque et de l'acide acétique. M. Schramm a fait bouillir la même combinaison avec ce même acide et obtint de l'hydroxylamine et un peu d'acide acétique. Comme ils ont eu affaire à une combinaison qui était surement un corps isonitroso, il devient probable que le β-nitrocymène appartient à la même classe chimique.

Les expériences, décrites dans ce mémoire, rendent donc probable que la structure de la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ est:

$$\underset{1}{CH_3} . C_6H_4 . \underset{4}{CO} . C(AzOH) . C(AzOH) . \underset{4}{CO} . C_6H_4 . \underset{1}{CH_3}$$

et son nom rationnel serait alors: diparatoluyldi-isonitrosoéthane symmétrique.

Par les expériences décrites, la structure qui vient d'être mentionnée pour la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ est donc rendue probable. Cependant elle n'est pas tout à fait prouvée; pour cela on aurait à étudier encore plus à fond quelques unes des réactions mentionnées; et certainement on aurait encore à y ajouter de nouvelles.

Ainsi je communiquerai ici encore une expérience, dont il ne fut pas possible, pour le moment, de trouver une explication suffisante. Il s'agit de l'action de l'anhydride acétique sur le β-nitrocymène. Parce qu'il était probable que cette dernière combinaison contînt des groupes oximido, on essaya d'obtenir la combinaison acétylique. Dans ce but on fit bouillir 5 gr. de β-nitrocymène avec 30 gr. d'anhydride acétique pendant $4^1/_2$ heures à un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, le liquide fut versé dans de l'eau, qui enlevait l'anhydride superflu, et laissait une matière solide, qui se montrait, après deux cristallisations dans l'alcool en de beaux cristaux bien formés (on dirait des rhomboèdres à long axe principal), fondant à 167°. Cette matière fut souvent analysée, mais ces analyses eurent toujours un autre résultat que celui qu'on attendait. Les voici:

I. 0.2138 gr. de matière donnèrent 11.8 cm.³ d'Az à 10°; press. bar. 772 mm.
II. 0.2233 „ „ „ „ 0.1010 H_2O et 0.5104 CO_2.
III. 0.1978 „ „ „ „ 0.0906 „ „ 0.4502 „
IV. 0.1954 „ „ „ „ 0.0904 „ „ 0.4474 „
V. 0.2687 „ „ „ „ 0.1236 „ „ 0.6118 „
VI. 0.2658 „ „ „ „ — „ „ 0.6062 „

Je dois les analyses V et VI à l'extrême bonté de M. le docteur VAN ROMBURGH; je le prie de bien vouloir accepter mes remerciments sincères.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calculé pour $C_{18}H_{14}Az_2O_4(C_2H_3O)_2$.	Calculé pour $C_{18}H_{16}Az_2O_4.(C_2H_3O)_2O$.
C	—	62.3	62.08	62.4	62.1	62.7	64.7	61.97
H	—	5.07	5.01	5.3	5.1	—	4.9	5.1
Az	6.7	—	—	—	—	—	6.8	6.6

Comme l'on voit, les chiffres obtenus s'accordent beaucoup mieux avec ceux qui ont été calculés pour un produit d'addition de l'anhydride acétique à la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$, qu'avec ceux d'une combinaison diacétylique, qu'on pouvait attendre.

Quand on introduisit cette nouvelle combinaison dans de l'acide sulfurique concentré, elle entra en solution, après un peu de chauffage, avec une belle couleur rouge; ayant versé la solution dans de l'eau cette couleur disparut entièrement, et ne revint pas après la neutralisation de l'acide, ainsi qu'il arriva dans le traitement analogue du β-nitrocymène. Dans l'eau s'était déposé de l'acide p-toluique (point de fusion trouvé à 176°).

Ni pendant le chauffage avec l'acide sulfurique, ni en distillant le liquide aqueux acide, on ne put observer de l'acide acétique. On serait presque incliné à conclure que l'acétyle n'était pas entré dans la combinaison. Cependant il serait prématuré de faire des conjectures sur la nature de ce composé.

Leide, Mars 1887.

Sur la préparation et la nitration de l'acide dibenzylmalonique.

PAR J. C. A. SIMON THOMAS.

La communication des MM. LELLMANN et SCHLEICH [1]) m'oblige d'abandonner un travail, entrepris dans le but de préparer le même corps, que ces Messieurs prétendent avoir obtenu par la réduction de l'éther orthodinitrodibenzylmalonique, afin d'arriver à un dérivé d'une diquinoléine, dans laquelle les deux chainons quinoléiques ont un atome de carbone en commun.

Mais comme j'ai obtenu quelques résultats qui ne sont pas conformes aux leurs, je veux les communiquer tels qu'ils sont à présent.

Je m'étais proposé d'arriver au corps susdit en essayant d'obtenir des dérivés dinitrés de l'acide dibenzylmalonique et si je réussissais d'en séparer le dérivé di-ortho, ayant les groupes AzO_2 dans les deux chaînons de la benzine, de réduire celui-ci.

J'ai préparé la quantité d'acide dibenzylmalonique qu'il me fallait, en saponifiant l'éther dibenzylmalonique, obtenu selon la méthode connue de MM. CONRAD et BISCHOFF, c'est à dire au moyen du malonate d'éthyle, l'alcoolate de sodium et le chlorure de benzyle.

Le produit brut de la réaction fut distillé dans le vide

---

1) Ber. d. d. ch. Ges. 20 p. 434.

et j'obtins ainsi l'éther dibenzylmalonique sous forme d'un liquide très épais, faiblement coloré en jaune, bouillant sous une pression de 38 mm. de 256° à 257°. (L. et Schl. indiquent 250° à 40 mm.). Le rendement était de 73.8 % de la quantité théorique. Pendant les nuits froides du mois de janvier l'éther se congéla. Dans une presse bien refroidie d'avance, la masse fut exprimée entre du papier buvard et j'obtins ainsi une masse blanche, cristallisée, dont le point de fusion se trouve de 13°—14°. L'analyse fournit les chiffres suivants:

0.3005gr. de la matière donnèrent 0.8161gr.CO_2 et 0.1954gr.H_2O.

Trouvé:		Calculé:
74.07	C	74.12
7.22	H	7.06

Déjà en 1884 M. Perkin Jr. [1]) avait obtenu l'acide dibenzylmalonique en saponifiant l'éther, l'avait identifié par l'analyse et indiqué son point de fusion 171°. MM. Lellmann et Schleich n'ont pas réussi à saponifier l'éther, en le faisant bouillir avec une solution aqueuse de potasse caustique, et en chauffant avec une solution alcoolique ils n'ont obtenu que l'acide dibenzylacétique. Quoique ces observations soient parfaitement justes, on peut très bien saponifier l'éther en se servant d'une solution alcoolique de potasse à froid.

Après quelques expériences je me suis arrêté à la méthode suivante qui m'a fourni le meilleur rendement, quoiqu'il se forme encore toujours de l'acide dibenzylacétique en même temps.

30 gr. d'éther dibenzylmalonique furent dissous à la fois en 20—30 cc. d'alcool auquel on ajouta peu à peu 20 gr. de potasse caustique en poudre grossière. Le mélange s'échauffe et se prend, après l'addition de la dite quantité de potasse, en masse à peu près solide. Après l'avoir abandonnée à elle même pendant la nuit on ajoute de l'eau qui dissout le tout. En l'évaporant pour chasser l'alcool il se sépare une couche huileuse, nageant sur la solution aqueuse

1) Journ. Chem. Soc. 47 p. 821 (1885).

alcaline. C'est peut être l'éther à moitié saponifié, sous forme de sel de potassium moins soluble. On ajoute encore une forte solution aqueuse de potasse caustique et on chauffe au bain-marie pendant 6 heures; après ce temps tout s'est dissous et on a un liquide homogène, faiblement coloré. En y ajoutant de l'acide chlorhydrique, il y a dégagement d'acide carbonique, preuve qu'il s'est formé aussi de l'acide dibenzylacétique, et les acides sont mis en liberté. On les sépare au moyen de la différence de solubilité qu'ils présentent dans l'eau et dans l'essence de pétrole. Ainsi que M. Perkin l'a déjà indiqué l'acide dibenzylmalonique, quoique peu soluble dans l'eau, s'y dissout pourtant, tandis que l'acide dibenzylacétique, ainsi qu'il a été trouvé par Mlle L. Sesemann, y est presque complètement insoluble. L'inverse est le cas pour l'essence de pétrole, de sorte qu'en épuisant tour à tour avec de l'eau et de l'essence de pétrole bouillantes on arrive à les séparer.

L'acide dibenzylmalonique se cristallise de l'eau en belles aiguilles ayant le point de fusion 171°, ainsi que M. Perkin l'a indiqué.

150 gr. d'éther ont fourni 67 gr. de l'acide, donc 53 % de la quantité théorique (126 gr.).

Si l'on ajoute l'acide dibenzylmalonique à de l'acide azotique fumant (p. s. 1.52) refroidi, on voit apparaître instantanément une coloration rouge, puis l'acide se dissout rapidement. En versant la solution dans l'eau, on sépare une masse blanche, visqueuse, qui fut dissoute dans l'acide acétique; par addition d'eau il se sépare une poudre blanche, cristallisée, se fondant à 155° avec dégagement de gaz.

Un dosage d'azote selon Dumas prouva que c'était un dérivé dinitré:

0.2455 gr. de matière fournirent 18.1 cc. d'azote à 13° et sous une pression de 752 mm.
0.2127 „ „ „ „ 14.6 „ „ „ 16° „ „ „ „ „ 752 „

donc	Trouvé: I.	Trouvé: II.		Calculé:
	7.91	7.92	Az	7.49

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2285 gr. donnèrent 0.4592 CO_2 et 0.0846 H_2O.

donc	Trouvé:		Calculé pour $C_{17}H_{14}Az_2O_8$:
	54.86	C	54.54
	4.11	H	3.74

Cependant le produit n'est pas homogène, car en le dissolvant de nouveau dans l'acide acétique et en n'y ajoutant qu'une quantité d'eau suffisante pour produire un léger trouble, il s'en cristallise après quelque temps une certaine quantité dont le point de fusion s'est élevé jusqu'à 160°. En neutralisant la liqueur mère par l'ammoniaque, et en précipitant par l'acétate de plomb on obtient un sel de plomb, dont l'acide, mis en liberté par de l'acide sulfurique et séparé par de l'éther, se ramollit déjà à 95° et est entièrement fondu à 110°.

Depuis que MM. Lellmann et Schleich se sont réservés dans leur communication l'examen du produit de réduction de la combinaison diorthonitrée, j'ai abandonné mes recherches sur la séparation de ces acides et sur leur réduction. Cependant mes résultats démontrent qu'on pourra de cette façon aussi se produire le corps, qui peut être le point de départ pour la préparation du dit dérivé de diquinoléine.

Leide, Mars 1887.

II. Le point de transition et le point de fusion.

PAR J. H. VAN 'T HOFF.

L'analogie entre le phénomène physique de la fusion et le phénomène de transition en chimie, analogie que j'ai prise en défense dans un mémoire récent [1]), vient de recevoir un nouvel appui par le résultat d'une expérience que M. le professeur W. SPRING de Liège a eu l'obligeance d'exécuter sur ma demande et dont le récit forme par conséquent un complément à ma note précédente.

Il s'agit de l'influence de la pression, qui comme on le sait, élève ou abaisse le point de fusion, selon que l'acte de fusion est accompagné d'une augmentation ou d'une diminution de volume. En appliquant cette loi au phénomène chimique analogue on s'attend donc à voir le point de transition, température qui correspond au point de fusion en physique, s'élever ou s'abaisser par la pression à mesure que la transformation produite en chauffant soit accompagnée d'une détente ou d'une contraction.

Or parmi les différents phénomènes de transition que j'ai étudiés il y en a un spécialement intéressant sous le rapport cité, parce qu'il offre la même particularité exceptionnelle que présente la glace, à savoir que la transformation produite en chauffant est accompagnée d'une contraction. Il s'agit de

---

1) Ce Recueil, VI, 36.

la décomposition de l'acétate double de cuivre et de calcium dans les deux acétates cuivrique et calcique avec séparation de l'eau, décomposition traduite par l'équation suivante:

$$(C_2H_3O_2)_4CaCu \,.\, 8\,H_2O = (C_2H_3O_2)_2Ca \,.\, H_2O + \\ + (C_2H_3O_2)_2Cu \,.\, H_2O + 6\,H_2O.$$

Cette transformation offre en effet un point de transition de sorte qu'au-dessus d'une certaine température la transformation se produit dans le sens de l'équation citée, tandis qu'au-dessous de cette température il y a reproduction du sel double. M. Reicher [1]) a déterminé ce point à 75° et constaté que la décomposition, produite en chauffant, est accompagnée d'une contraction notable, en un mot qu'il y a là un cas analogue à la glace fondante, ce qui d'ailleurs se trahit par la rupture régulière des vases dans lesquelles la récomposition de l'acétate double se produit.

En se basant sur l'analogie décrite en commençant, il fallait donc s'attendre à un abaissement du point de transition dans ce cas-ci, c'est-à-dire s'attendre à la possibilité d'une décomposition du sel double, même à des températures peu élevées, par une pression suffisante. Un tel phénomène nous parut mériter l'attention, non seulement par la justification qu'elle apporte à des vues théoriques mais aussi par la particularité curieuse de voir la décomposition résulter d'une compression et la combinaison produite dans le cas contraire.

Ne disposant pas moi-même d'appareils où la pression peut s'élever jusqu'à plusieurs milliers d'atmosphères ce qui d'après calcul est nécessaire pour obtenir un résultat saillant, j'ai prié M. Spring de tenter l'expérience avec son appareil bien connu. En mettant à sa disposition un échantillon du sel double je lui communiquai les considérations précédentes

1) Les détails de ces recherches n'ont pas encore été publiés.

en décrivant en même temps les phénomènes par lesquels la décomposition se trahit, phénomènes d'ailleurs qui ne peuvent échapper à l'observation: il y a d'abord changement de couleur, le sel double étant bleu, le mélange des deux acétates étant vert; il y a ensuite une liquéfaction très-notable produite par la formation de l'eau. Le savant belge vient de m'offrir en réponse le récit de ses recherches que je tiens à citer textuellement ici:

„J'ai terminé la compression de votre acétate cupricocalcique. Les résultats sont très-intéressants et répondent à ce que vous aviez présumé. Les voici en deux mots:

1°. Sous une pression de 6000 atm. et à la temp. de 16° le sel, broyé en poudre fine au préalable, se soude avec la plus grande facilité en une masse cristalline comme le marbre. Ceci dénote déjà que le sel a tendance au regel mais ne démontre pas la décomposition sous pression.

Le résultat incertain peut être dû, ou bien à la pression qui était trop faible, ou bien, ce qui est complémentaire, à la température qui était trop basse.

2°. J'ai donc chauffé le compresseur à 40° centigr. et alors, sous la même pression, les $^3/_4$ du sel se sont écoulés dans les fentes de l'appareil. Quand la pression a cessé, une très-grande partie de la masse qui avait flué s'est recomposée à l'état solide bleu.

Le cylindre en fer de l'appareil était entièrement couvert d'une couche de cuivre provenant de l'acétate de cuivre qui était partiellement dissous dans l'eau devenue libre.

3°. A 50°, et sous une pression de 2000 atm. seulement, le piston du compresseur s'enfonce dans le sel comme dans du beurre et tombe au fond du cylindre. C'est comme si l'on comprimait de la bouillie.

Le fait de la décomposition par la pression est donc réel.

Je vous envoie, avec le sel que vous m'aviez prêté, le produit de l'expérience N°. 1 et de l'expérience N°. 2. Le N°. 3 n'est pas à recueillir car, après la pression c'était

une masse qui avait rempli toutes les fentes de l'appareil comme l'eût fait de l'eau.

Vous verrez dans N°. 2 les tons verts qui témoignent de la décomposition ainsi que beaucoup de cuivre réduit."

J'ajoute, en saisissant cette occasion pour remercier sincèrement M. Spring, que l'échantillon N°. 2, comprimé à 40°, offrait encore, de retour à Amsterdam, les traces incontestables de décomposition; l'abaissement du point de transition est donc de 75° — 40° = 35° au moins pour 6000 atmosphères. Il se pourrait que l'échantillon N°. 1, comprimé à 16° et qui n'offrait plus trace de décomposition, mais avait pourtant donné lieu au phénomène de regel, se serait décomposé d'une manière évidente si la pression avait été prolongée; en effet il y a lieu de présumer que le phénomène chimique en question est assez lent à se produire aux températures peu élevées.

Amsterdam, Mars 1887.

EXTRAITS.

Etudes sur la dissociation des sels hydratés cristallisés.

PAR M. P. C. F. FROWEIN [1]).

Le but de l'auteur dans ses recherches sur la dissociation des sels, qui contiennent de l'eau de cristallisation, était d'une part de déterminer pour une température définie la tension de vapeur saturée de quelques sels hydratés et d'autre part de décider si une certaine relation thermodynamique entre la tension de dissociation et la chaleur de dissociation, applicable à quelques cas connus, est d'accord avec les phénomènes mentionnés.

M. E. MITSCHERLICH en 1844 fut le premier qui communiqua dans son traîté de chimie, que des cristaux de sulfate sodique, transportés dans le vide de Torricelli exerçaient une tension déterminée, plus petite que celle de l'eau pure et il en tira la conclusion (attaquée depuis par plusieurs savants), que la différence entre les deux tensions, du cristal et de l'eau, sous les mêmes conditions serait la mesure de l'affinité entre le sel et l'eau de cristallisation.

1) Thèse pour obtenir le grade de docteur es sciences. (Dissociatie van kristalwater houdende zouten. Amsterdam, Gebroeders BINGER, 1887).

Après lui plusieurs chimistes et physiciens ont déterminé la tension de vapeur exercée par divers sels contenant de l'eau de cristallisation, sans cependant arriver à des résultats concordants et sans pouvoir tirer aucune conclusion précise quant à la loi qui exprime la connexion de la tension de vapeur avec la température. M. PAREAU [1]), dans ses recherches sur la dissociation du chlorure barytique, chlorure strontique, sulfate cuivrique et sulfate uranylique, déduisit de ses résultats, que la tension est indépendante du degré de la dissociation, pourvu que la perte d'eau ne mène pas à la formation d'un nouveau composé par l'élimination totale d'une ou de plusieurs molécules d'eau.

Nous verrons dans la suite que cette conclusion n'est pas tout à fait d'accord avec les résultats des expériences de l'auteur.

I.

LA RELATION THERMODYNAMIQUE ENTRE LA TENSION DE DISSOCIATION ET LA CHALEUR DE DISSOCIATION.

M. CLAPEYRON [2]) trouva en 1834 pour l'évaporation des liquides la relation suivante entre la chaleur de dissociation et la tension de dissociation

$$r = Cu \frac{dp}{dt}$$

équation, dans laquelle u représente le volume d'une certaine quantité de vapeur d'eau saturée, r la chaleur de vaporisation de cette quantité, p la tension maximum, t la température et C la fonction introduite par CARNOT.

---

1) Sur le baromètre à pompe. (De pompbarometer). Thèse soutenue pour obtenir le grade de docteur es sciences. Utrecht 1875.

2) Journal de l'Ecole Polytechnique, T. XIV (1834).

La signification de cette dernière fonction demeura inconnue, jusqu'à ce que en 1847 M. HELMHOLTZ [1]) démontra que

$$C = AT$$

où A représente l'équivalent calorique de l'unité de travail et T la température absolue, de sorte que l'équation pour la chaleur de vaporisation prend la forme:

$$r = AT\,u\,\frac{dp}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Cette équation, donnée plus tard sous la même forme par M. CLAUSIUS, se déduit aisément de la seconde loi de la théorie mécanique de la chaleur. La justesse en a été contrôlée de diverses manières.

Si maintenant nous indiquons par Q la chaleur de dissociation on a la relation suivante pour tous les cas, où le volume avant la dissociation peut être négligé en comparaison de celui, qu'on observe après la dissociation

$$Q = r - AP\,u = AP\,u\,T\,\frac{dl.\,\frac{P}{T}}{d\,T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

où r implique encore le travail extérieur.

La formule prend une forme très simple quand on considère (ce que l'auteur fera sous quelque réserve) la formule de BOYLE-GAY LUSSAC, comme juste, pour les gaz ou les vapeurs formées. Car dans ce cas on a pour un produit simple:

$$P\,u = RT$$

et pour un mélange:

$$P\,u = m\,RT$$

où m représente le nombre de molécules formées.

On trouve ainsi en mettant pour le produit AR la lettre C

$$Q = CT^2\,\frac{dl.\,\frac{P}{T}}{d'T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

---

1) Ueber die Erhaltung der Kraft (1847) p. 36.

ou $$Q = m\,CT^2 \frac{dl.\frac{P}{T}}{dT} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4).$$

La valeur de C, quand on considère les quantités moléculaires est à peu près $= 2\,[845\,^{1}) \times \frac{1}{425} = 1.998]$.

La question se complique quand on a affaire à la dissociation des composés gazéiformes, comme celle de N_2O_4 en $2\,NO_2$; en effet dans ce cas on ne peut plus remplacer u par le volume formé. En laissant de côté cette question l'auteur remarque que M. VAN 'T HOFF [2]) a donné une formule générale pour tous les cas de dissociation. Au lieu de $\frac{P}{T}$ M. VAN 'T HOFF introduit une constante d'équilibre, qui est déterminée par le rapport entre la concentration des deux systèmes. On trouve alors:

$$Q = 2\,T^2 \frac{dl.k}{dT}. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5).$$

Tous les cas de dissociation, que nous avons mentionnés, se déduisent de cette formule générale comme des cas particuliers. Les formules, dont nous venons de traiter, se retrouvent sous une forme tant soit peu modifiée dans les

---

1) P u représente du travail exprimé en kilogrammètres; u le volume exprimé en mètres cubes et P la pression exercée par mètre carré et exprimée en kilogrammes. Par quantité moléculaire M. FROWEIN entend une masse pesant M kilogrammes, (M étant le nombre qui exprime le poids moléculaire). La densité d'un gaz est égale à $\frac{M}{28.88}$ (M = poids moléculaire); un mètre cube de ce gaz aura un poids de $1.2932 \times d$ kilogrammes à 0° et 760 mm.; ainsi un kilogramme de ce gaz aura le volume de $\frac{1}{1.2932.d}$ mètres cubes et M kilogrammes $\frac{M}{1.2932.d}$ mètres cubes. Puisque $\frac{M}{d} = 28.88$, pour tous les gaz, la quantité moléculaire remplira à 0° et 760 mm. un volume de $\frac{28.88}{1.2932}$ mètres cubes. Dans ces circonstances P est la pression d'une atmosphère = 10333 kilogr. par mètre carré et T = 273. Ainsi

$$R = \frac{P\,u}{T} = \frac{10337}{10334} \times \frac{28.88}{1.2932} \times \frac{1}{273} = 845.4.$$

2) Etudes de dynamique chimique, 1884. Archives Neerlandaises, T. XX.

mémoires de plusieurs physiciens et chimistes (MM. KIRCHHOFF, WIEDEMANN, HORSTMANN, PFAUNDLER, VAN 'T HOFF etc.). Selon l'auteur M. PAREAU est dans l'erreur, quand il attribue une signification différente aux formules qui ont été employées par M. KIRCHHOFF et HORSTMANN.

Appliquons maintenant la formule (4) aux données expérimentales qui se rapportent à la dissociation des composés chimiques. Quand, dans cette formule, le quotient différentiel est connu, on peut calculer la valeur de Q, afin de la comparer à celle qui a été déduite de l'expérience. Mais, à vrai dire, on détermine les valeurs de P pour quelques températures différentes et dans l'intervalle de ces températures la valeur de Q ne reste pas constante, mais varie continuellement. Or on peut écrire l'équation (4) sous la forme suivante:

$$Q = -mC \frac{dl.\frac{P}{T}}{d\frac{1}{T}}$$

qui pour un intervalle très petit devient:

$$Q = -mC \frac{\triangle l.\frac{P}{T}}{\triangle \frac{1}{T}}.$$

Dans cette dernière équation Q représente la valeur gisant entre la valeur maximum et la valeur minimum. Dans ce sens on a pour des intervalles plus grands:

$$Q = -mC \frac{l.\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = m \frac{CT_1T_2}{T_1 - T_2} l.\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}.$$

On arrive au même résultat en intégrant simplement la formule (4) dans la supposition que Q reste constant; mais l'auteur préfère comme plus logique la déduction que nous venons de communiquer. Si maintenant nous mettons pour C la valeur 2 (voyez p. 98) on obtient pour Q:

$$Q = \frac{2\,m\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\,l\,.\,\frac{P_1\,T_2}{P_2\,T_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

L'auteur remarque qu'en déduisant la formule, on est parti de la supposition que $P\,u = RT$. Or cette supposition n'est pas rigoureusement juste; car $P\,u = RT - \delta$ (δ est déterminée par la déviation de la loi de Boyle) et ainsi la valeur trouvée de Q devra être toujours un peu trop grande.

Les cas, qui peuvent servir à contrôler la justesse de la formule par l'expérience, sont assez rares. M. Frowein mentionne les divers exemples qu'on trouve dans les mémoires de M. Horstmann. Les valeurs de Q calculées par ce chimiste diffèrent sensiblement de celles qu'a calculées M. Frowein, ce qui n'a rien d'étonnant, si l'on prend en considération que M. Horstmann n'a pas appliqué l'intégration à ses formules, qu'il a négligé le travail extérieur et qu'il a donné ses résultats sous une forme différente.

Sans nous arrêter aux détails concernant les cas de dissociation mentionnés, nous donnons ici les résultats du calcul de M. Frowein, comme il les communique, dans le tableau suivant:

Noms des composés chimiques.	Intervalles de température.	Valeur de Q calculée.	Valeur de Q trouvée.	Différence.
Carbonate calcique	860°–1040°	27500	11110	16390
Chlorure ammonique	220°– 343°	38498	35559	2939
Carbonate ammonique	8°– 28°	35151	35954	— 803
Sulfure ammonique	12°– 22°	21021	21640	— 619
Chlorure argentico-ammoniacal $AgCl, 3\,NH_3$	10°– 20°	8276	8926	— 650
Chlorure argentico-ammonial $2\,AgCl, 3\,NH_3$	8°– 20°	9689	11036	— 1347

Si nous exceptons le cas du carbonate calcique [1]), il y a

1) L'auteur attribue la différence entre les deux valeurs de Q pour le carbonate calcique à la difficulté de déterminer un peu exactement les hautes températures.

selon l'avis de l'auteur, une concordance satisfaisante entre les valeurs de Q calculées et trouvées et il en tire la conclusion que la formule (6), exprimant la manière dont Q dépend de la pression et de la température, est juste.

Si l'on pouvait appliquer la loi de Boyle sans aucune réserve à la tension de vapeur d'eau de cristallisation, la formule (3) pourrait servir à calculer la chaleur de combinaison d'un sel et de cette eau. Car dans l'équation:

$$Q = CT^2 \frac{dl.\frac{P}{T}}{dT}$$

appliquée à la dissociation des sels hydratés, Q représenterait la somme de la chaleur de vaporisation et de la chaleur de combinaison de sel et d'eau. Il est clair qu'on peut déduire cette dernière par la soustraction de deux équations analogues, de sorte qu'on trouverait pour la chaleur de combinaison:

$$Q = CT^2 \frac{dl.\frac{P}{P_1}}{dT}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

équation, dans laquelle P représente la tension de la vapeur d'eau de cristallisation et P_1 celle de la vapeur d'eau libre.

A la rigueur cependant on devrait prendre en considération l'écart de la loi de Boyle.

L'influence de cet écart se déclarera en premier lieu par ce que l'équation (3) devra subir une certaine modification et en second lieu par ce qu'il ne sera pas permis de faire la soustraction des deux équations analogues, sans appliquer une correction nécessaire par ce que, à une même température la distance des molécules de la vapeur saturée d'eau de cristallisation est plus grande que celle des molécules de

la vapeur saturée d'eau libre, et que par conséquent l'énergie des deux genres de molécules est différente.

Nous ne suivrons pas l'auteur dans le calcul de l'influence que ces circonstances exerceraient sur le résultat final. Il suffira de dire que M. FROWEIN a prouvé que cette influence quoique sensible, peut être négligée puisqu'elle reste en dedans des limites des erreurs d'observation [1]).

Ainsi en calculant les valeurs de Q l'auteur se base sur la formule:

$$Q = CT^2 \frac{dl. \frac{P}{P^1}}{dT}.$$

Seulement il substitue à la relation $\frac{P}{P^1}$ une seule lettre F et puisqu'il considère toujours des quantités moléculaires il prend pour C la valeur 2 (au lieu de 1.998 voyez p. 98) de sorte que l'équation prend la forme:

$$Q = 2T^2 \frac{dl.F}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Dès qu'on tâche de contrôler la justesse de cette équation par les résultats des données expérimentales, on rencontre les mêmes difficultés théoriques que dans la discussion de la dissociation chimique. On n'a presque pas de données précises quant à la manière dont la valeur de Q varie avec la température. Suivant les expériences de M. PICKERING [2]) la chaleur de combinaison s'accroît considérable-

---

1) M. FROWEIN déduit de ses observations, que nous communiquerons plus tard que la valeur de cette correction (Q_Δ) est + 65 pour le chlorure barytique $\left(\frac{P^1}{P}\right.$ étant $\left. = 0.25\right)$ tandis que la valeur totale de Q est 3800. Pour les autres sels examinés cette correction est encore relativement plus petite. Il ressort des expériences de l'auteur, que la valeur $\frac{P}{P^1}$ s'accroît sensiblement à des températures élevées; ce qui comporte une décroissance de la valeur de Q_Δ. Cette valeur peut devenir égale à zéro ou négative à mesure que la température s'élève. Pour tous les sels examinés par l'auteur elle est positive pour des températures relativement basses.

2) Journal of the chemical Society 1886.

ment avec la température; quand par exemple le sulfate cuivrique anhydre se combine à la première molécule d'eau le chimiste anglais trouve pour Q à 13° C. 5615 et à 22°.3 5914. Cependant le fait que M. PICKERING croit avoir constaté une grande discontinuité dans la marche du phénomène mène à observer quelque réserve quand à l'exactitude de ces données isolées.

Mais en tout cas en appliquant le même raisonnement que dans la discussion de la dissociation, on peut admettre que dans les limites de température observées, il doit exister une valeur de Q qui satisfasse, dans les limites des erreurs d'observation, à la relation:

$$Q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\,l.\frac{F_1}{F_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Cependant en se servant de cette équation pour calculer les valeurs de Q et en comparant celles-ci avec les résultats directs des meilleures données expérimentales [1]) pour la tension de l'eau de cristallisation, l'auteur trouve une discordance énorme, comme le montre le tableau suivant.

Noms des sels examinés.	Intervalles de température.	Q calculé.	Q trouvé.	Diff.	Tension déterminée par
Sulfate cuivique	26°.9–34°.7	2340	3410	— 1070	PAREAU.
Chlorure barytique	25°.7–50°.9	7250	3830	3420	PAREAU.
Chlorure strontique	17°.2–36°.2	5542	2336	2106	PAREAU.
Sulfate magnésique	24°.3–60°.8	106	3700	3594	WIEDEMANN.
Sulfate zincique	22° –30°	— 21	3417	— 3438	WIEDEMANN.

Cette discordance, qu'on ne saurait attribuer à l'insuffisance de la théorie, a porté l'auteur à exécuter de nouvelles expériences afin de chercher la cause des écarts entre les résultats du calcul et ceux de l'observation directe.

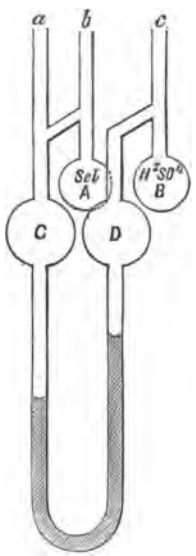
---

1) Voyez: THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen, III.

II.

MÉTHODE SUIVIE DANS LES EXPÉRIENCES.

L'appareil, dont se servait l'auteur dans ses recherches consistait en un tube en U portant deux boules C et D et jouant le rôle de tensimètre et de manomètre différentiel et communiquant avec deux réservoirs dont l'un A servait à recevoir le sel à examiner à l'état finement pulvérisé et sec et l'autre B à recevoir de l'acide sulfurique concentré. (Voyez la figure). La partie inférieure du tube est remplie, jusqu'à une certaine hauteur, d'huile d'olive; ses deux branches sont élargies à certain endroit en forme de boules, dont le but est de recevoir l'huile, quand l'appareil est placé horizontalement (Distance des boules jusqu'à l'extrémité inférieure $= \pm 350$ mm.).



Quand on procède à l'expérience on ferme à la lampe les deux bouts a et b et on attache le bout c de l'appareil placé horizontalement à la pompe de Geissler pour évacuer l'air. En même temps on chauffe doucement non seulement l'huile mais de même le sel contenu dans le réservoir A; la vapeur d'eau qui se forme, favorise à haut degré l'élimination complète de l'air. Enfin on sépare l'appareil de la pompe à air en fermant le bout c à la lampe. On remet l'appareil dans la position verticale et on l'abandonne au repos pendant 24 heures afin de favoriser une distribution égale de l'eau de cristallisation sur la masse totale du sel.

Il est clair, qu'en agissant de la sorte, on fait l'expérience avec un sel, dont une petite partie de l'eau de cristallisation a été chassée; cette manière de procéder a l'avantage qu'on évite ainsi la présence de vapeur d'eau libre et quant à la connaissance précise du contenu en eau de cristallisation

on le détermine avec plus d'exactitude après, qu'avant l'opération, puisque le sel ne tarde pas a en perdre une partie, dans l'air raréfié dont il est entouré.

Dans la plupart des cas, l'auteur expérimentait avec deux appareils, remplis du même sel, afin de contrôler l'absence de perturbations imprévues et de grosses erreurs d'observation.

La partie la plus essentielle et la plus difficile de l'opération consistait dans le chauffage de l'appareil, jusqu'à une température déterminée et à peu près constante. L'auteur se servait d'un bain d'eau pareil à celui que M. Herwig a employé dans ses recherches sur les densités de vapeur, mais modifié par M. Pareau. C'est un réservoir en ferblanc, ayant deux parois horizontales en verre, afin de rendre possible l'observation des niveaux d'huile par le cathétomètre. La construction de l'appareil, portant à deux côtés opposés des manteaux de ferblanc où se trouvaient les lampes, permettait d'appliquer un chauffage latéral. Il va sans dire que l'eau était continuellement agitée afin d'égaliser autant que possible la température. Le tout était couvert d'une plaque de verre, portant les ouvertures nécessaires pour faire passer le manche de l'agitateur et les tiges de deux thermomètres; dont l'un suspendu servait à déterminer la température des différentes couches d'eau et l'autre, dont la boule était située près du réservoir contenant le sel, à indiquer la température de celui-ci. Dans la plupart des expériences, où la température n'excédait pas 40° C. l'auteur chauffait le bain d'eau par une ou deux flammes de gaz très petites situées à quelque distance du fond. Cependant, malgré tous les soins possibles il est très difficile de chauffer également une masse aussi considérable d'eau.

La durée des expériences était ordinairement de 3 heures, mais souvent, comme dans le cas du chlorure barytique, beaucoup plus longue, et cela puisque la dissociation ou le phénomène inverse ne s'accomplit souvent que très-lentement. Afin de s'assurer que l'état d'équilibre était atteint, l'auteur élevait ou abaissait (suivant les circonstances) la tem-

pérature d'une façon minime ($\pm$ $^1/_{20}$°) et observait soigneusement si par suite de ce changement, la tension avait augmenté ou diminué. En outre il avait la prudence de chauffer au début de l'expérience, l'appareil à un degré au delà de la température voulue, de faire lentement baisser la température et enfin de la maintenir constante.

Chaque observation fut le résultat d'une expérience isolée. L'auteur ne réussit pas à exécuter des séries d'expériences.

La condition la plus essentielle et la plus difficile à résoudre était d'atteindre une répartion complète de l'eau de cristallisation sur la masse totale du sel. Il semble que le chauffage, exécuté lors de la fermeture de l'appareil a sous ce rapport un effet nuisible; souvent l'appareil ne fonctionnait bien et régulièrement qu'après quelques jours.

Il est probable que les perturbations observées ont pour cause la formation de plusieurs hydrates différents, et il est clair qu'il doit se passer quelque temps avant que l'équilibre et la composition homogène de la masse saline soient rétablis. L'auteur obtint les résultats les plus nets, quand avant de commencer l'expérience, il chauffait la boule contenant le sel dans un bain d'eau chaude, laissait ensuite lentement refroidir l'appareil et abandonnait celui-ci au repos pendant 24 heures.

Il est d'avis que les discordances des résultats obtenus par d'autres expérimentateurs doivent être attribuées principalement au manque de soin quant à ce point capital, dans quelques cas à une durée trop courte de l'expérience, ou comme dans les recherches de MM. Kraut et Precht au volume trop considérable de l'espace contenant le sel.

Avant de communiquer ses résultats, M. Frowein, remarque que dans la formule:

$$Q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\,l.\frac{F_1}{F_2}$$

pour que Q obtienne une valeur positive F, c'est-à-dire le rapport entre la tension de l'eau de cristallisation et celle de l'eau libre, doit augmenter régulièrement avec la température. Il s'est basé avec succès sur cette règle pour contrôler l'exactitude de ses expériences [1]).

En second lieu l'auteur calcule l'influence des erreurs d'observation inévitables et arrive au résultat qu'une erreur de $^1/_{10}$° dans la détermination de la température, comporte une variation de 280 dans la valeur de Q et qu'une faute dans la détermination de la tension de $^1/_{10}$ m.m. de mercure (entre les limites de 15—20° C.) correspond à une variation de 670 dans la valeur de Q. Or, quant à la determination de la température l'auteur n'a pu atteindre une exactitude allant au delà de $^1/_{20}$° C.

III.

APERÇU DES RÉSULTATS.

1). Sulfate cuivrique ($CuSO_4 + 5\,aq$).

Deux appareils différents dans le bain d'eau (A et B).

Composition du sulfate après l'expérience: dans l'appareil A $CuSO_4 + 4.92\,aq$, dans l'appareil B $CuSO_4 + 4.69\,aq$.

---

1) Dans les observations de M. WIEDEMAN, sur le sulfate magnésique on n'observe aucune marche régulière des valeurs de F.

Tableau des observations [1]).

Temp.	Tensions en millimètres de mercure.				Rapport des tensions (F) [2]).		
	App. A.	App. B.	Différence.	Moyenne.	App. A.	App. B.	Moyenne.
13.95	3.000	2.986	+ 0.014	2.993	0.2528	0.2516	0.2522
20.46	5.054	5.065	— 0.011	5.056	0.2825	0.2831	0.2828
26.30	8.045	8.103	— 0.058	8.074	0.3163	0.3186	0.3174
30.20	10.858	10.932	— 0.074	10.897	0.3403	0.3426	0.3414
34.75	15.383	15.231	+ 0.152	15.307	0.3729	0.3692	0.3710
39.55	21.518	21.384	+ 0.134	21.452	0.4011	0.3986	0.3999
39.70	21.701	21.752	— 0.051	21.726	0.4015	0.4024	0.4019

Valeurs de Q calculées.

Intervalle de température.	App. A.	App. B.
13.95—26.30	3140	3300
20.46—26.30	3400	3550
26.30—30.20	3400	3380
26.30—34.75	3580	3220
26.30—39.55	3360	3170
26.30—39.70	3340	3260
Moyenne.	3370	3310

Résultat final Q = 3340.

---

1) Les tensions sont indiquées dans les tableaux en millimètres de mercure. Afin de pouvoir réduire les hauteurs des colonnes d'huile, on a déterminé la densité de ce liquide à 20° C. Le chiffre trouvé fut 0.917. KOPP trouva pour le coefficient de dilatation de l'huile d'olive 0.000798. (Cette correction pour la température a une grande influence sur la valeur de Q). La hauteur des colonnes d'huile fut mesurée jusqu'à des cinquantièmes de millimètre.

2) Dans le calcul du rapport on a fait usage des tableaux de REGNAULT pour la tension de la vapeur d'eau libre.

2. Chlorure barytique ($BaCl_2 + 2$ aq).

Composition du chlorure après l'expérience $BaCl_2 + 1.99$ aq.

Tableau des expériences.

Températures.	Tension en millimètres de mercure.	Rapport des tensions (F).
18.25	2.970	0.1905
25.68	5.461	0.2227
25.90	5.548	0.2234
28.85	7.125	0.2413
31.65	8.945	0.2580
36.45	12.745	0.2812
36.85	13.114	0.2831
37.30	13.478	0.2839
43.45	21.117	0.3204

Valeurs de Q calculées.

Intervalle de température.	Q.
18.25—25.68	3660
18.25—25.90	3630
18.25—28.85	3920
18.25—31.65	4020
18.25—36.45	3860
18.25—36.85	3840
18.25—37.30	3790
18.25—43.45	3800
Moyenne.	3815

M. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen T. III, trouva pour Q par l'observation directe la valeur de 3.830.

3). Chlorure strontique ($SrCl_2 + 6$ aq).

Deux appareils différents dans le bain d'eau.

Composition du chlorure après l'expérience: dans l'appareil A : $SrCl_2 + 5.343$ aq, dans l'appareil B : $SrCl_2 + 5.593$ aq.

Tableau des observations.

Temp.	Tensions en millimètres de mercure.				Rapport des tensions (F).		
	App. A.	App. B.	Différence.	Moyenne.	App. A.	App. B.	Moyenne.
14.75	3.295	3.294	+ 0.001	3.294	0.2637	0.2636	0.2636
20.34	5.168	5.121	+ 0.047	5.144	0.2910	0.2883	0.2896
25.66	7.838	7.807	+ 0.031	7.822	0.3200	0.3187	0.3193
30.01	10.893	10.844	+ 0.049	10.868	0.3452	0.3436	0.3444
34.66	15.375	15.290	+ 0.085	15.332	0.3746	0.3726	0.3736
39.45	21.581	21.561	+ 0.020	21.571	0.4046	0.4043	0.4044

Valeurs de Q calculées.

Intervalle de température.	App. A.	App. B.
14.75—39.45	3120	3110
20.34—39.45	3235	3320
25.66—39.45	3175	3220
30.01—39.45	3185	3260
34.66—39.45	3090	3170
Moyenne.	3160	3220

Résultat final Q = 3199.

M. Thomsen trouva pour Q par observation directe la valeur de 2336. L'écart considérable des deux valeurs (observée et calculée), inexplicable jusqu'ici est d'autant plus étonnant, que selon M. Thomsen et M. Frowein le chlorure strontique est un des sels qui se dissocie très rapidement

et offre moins de difficultés à l'expérience que d'autres sels examinés.

M. Thomsen trouva pour Q par l'observation directe la valeur de 3.410 [1]). Ce savant remarque, qu'une erreur dans la lecture du thermomètre de 0°.01 comporte une incertitude de 72 calories, de sorte que les deux derniers chiffres de la valeur de Q sont incertains.

4). Sulfate magnésique ($MgSO_4 + 7$ aq).

Deux appareils différents dans le bain d'eau.

Composition du sulfate après l'expérience, dans l'appareil: A : $MgSO_4 + 6.011$ aq; dans l'appareil B : $MgSO_4 + 6.214$ aq.

Table des observations.

	Tensions en millimètres de mercure.			Rapport des tensions (F).	
	App. A.	App. B.	Différence.	App. A.	App. B.
14.95	4.868	4.989	0.121	0.3845	0.3941
20.05	7.576	7.716	0.140	0.4343	0.4423
25.75	12.173	12.408	0.235	0.4943	0.5039
30.75	18.183	18.507	0.324	0.5522	0.5620
31.05	18.678	19.015	0.337	0.5576	0.5676

Valeurs de Q calculées.

Intervalle de température.	App. A.	App. B.
14.95—31.05	4040	3970
14.95—30.75	4010	3930
20.05—30.75	4000	3985
25.75—30.75	4020	3960
Moyenne.	4020	3960

Résultat final Q = 3990.

Suivant M. Thomsen Q, (déterminé par l'expérience) = 3700.

1) Thermochemische Untersuchungen. T. III.

Il est remarquable, que dans les deux appareils, qui ont donné une valeur presque égale de Q, les tensions diffèrent toujours dans le même sens. L'auteur attribue cette différence à la circonstance, qu'un des deux sels contenait moins d'eau de cristallisation que l'autre, et croit pouvoir admettre que dans les limites d'une seule molécule d'eau (cas, dans lequel Q garde sa valeur) la tension dépend à certain degré de l'état plus ou moins prononcé de dissociation.

5). Sulfate zincique ($ZnSO_4 + 7\,H_2O$).

Dans les expériences avec le sulfate de zinc il se produisit le phénomène remarquable que dans les deux appareils, on observa dans les mêmes circonstances une grande différence entre les tensions de l'eau de cristallisation. L'analyse des sels contenus dans les appareils, exécutée après la fin de l'expérience, montra que leur composition était différente. Le sel tiré de l'appareil A contenait 6.021 mol. d'eau tandis que le sel de l'appareil B avait une composition correspondant à 5.940 mol. d'eau. Les valeurs de Q calculées des résultats obtenus étaient en parfait accord avec celles que M. Thomsen a trouvées pour la chaleur de combinaison de la dernière et de l'avant dernière molécule d'eau. Comme on voit, le sel A avait perdu presque une molécule entière d'eau; et il y a lieu de se demander si la partie de la 7me molécule, qui était encore présente, pouvait pendant des expériences à haute température être dispersée entièrement dans l'espace qui entourait le sel. Le calcul montra que ce n'était pas le cas et ainsi il est clair que l'un des deux sels contenant une quantité d'eau, comprise entre 6 et 7 molécules se comportait tout autrement que le second, dont la teneur en eau était comprise entre 5 et 6 molécules.

Les tableaux suivants ne laissent aucun doute à ce sujet:

Tableau des observations.

$ZnSO_4 + 6.021$ aq.			$ZnSO_4 + 5.940$ aq.		
Température.	Tension en millim. de merc.	Rapport des tensions (F).	Température.	Tension de millim. de merc.	Rapport des tensions (F).
18.00	8.406	0.5474	17.85	7.633	0.5079
20.45	10.075	0.5635	20.45	9.477	0.5300
25.15	14.697	0.6185	25.15	13.286	0.5591
28.35	19.135	0.6602	28.90	17.448	0.5892
29.95	21.389	0.6800	29.95	18.826	0.5984
			31.70	21.075	0.6063

Valeurs de Q.

$ZnSO_4 + 6.021$ aq.		$ZnSG_4 + 5.940$ aq.	
Intervalle de température.	Q.	Intervalle de température.	Q.
18.00—29.95	3200	17.85—31.70	2270
20.45—29.95	3520	17.85—29.95	2390
25.15—29.95	3570	20.45—31.70	2140
20.45—28.53	3470	25.15—31.70	2250
		17.85—28.90	2360
Moyenne.	3440	Moyenne.	2280
Valeur trouvée par M. THOMSEN	3417.	Valeur trouvée par M. THOMSEN	2178.

CONCLUSIONS [1]).

En discutant les résultats de ses expériences et la signification des formules employées, l'auteur arrive aux conclusions suivantes:

1) Nous omettons quelques conclusions, qui n'ont qu'une valeur relative pour les chimistes.

1°. Quand la chaleur de combinaison d'un sel par rapport à l'eau change par la perte d'une ou de plusieurs molécules d'eau de cristallisation, la tension de l'eau combinée change soudainement.

2°. Il est probable que la tension de l'eau combinée subit une diminution continue mais souvent à peine sensible à chaque perte d'eau dans les limites d'une même molécule. Cette diminution est proportionnellement la même pour toutes les températures.

3°. Par le calcul M. Frowein trouve que F atteint un maximum quand:

$$F = \frac{Q_w + 2\,T}{Q_w + Q + 2\,T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

équation, dans laquelle Q_w signifie la chaleur de dissociation de l'eau et Q la chaleur de combinaison de sel et d'eau. En se basant sur cette formule on pourrait déterminer le rapport entre Q et F par une seule expérience en substituant dans l'appareil décrit, l'eau à l'acide sulfurique et le mercure à l'huile et il suffirait de déterminer à quelle température la différence des niveaux est un maximum. La lente dissociation du sel cependant est la cause que des expériences faites dans ce sens manquent d'exactitude. Cependant le calcul seul permet d'arriver à priori à un résultat. Pour le sulfate cuivrique par exemple on trouverait entre 77°.9 et 80° une différence maximum, qui ne différera que très peu de 85 mm. Au dessus de cette température les tensions de l'eau et du sulfate tendront à devenir égales. L'auteur a contrôlé la justesse de cette conclusion par l'expérience sans cependant réussir à exécuter des déterminations quantitatives.

4°. Il ressort de la formule:

$$Q = 2\,T^2 \frac{dl.F}{d\,T}$$

qu'en élevant la température F croîtra tant que Q aura une valeur positive. Si l'on prend en considération que dans

les dissolutions salines la valeur de F est toujours < 1 et que la tension des sels hydratés sera bien toujours plus petite que celle d'une solution saturée, on est en droit d'admettre que pour ces corps aussi F sera < 1; d'où l'on tire la conclusion que Q doit avoir perdu sa valeur positive, quand F devient égal à l'unité et qu'ainsi dans ce cas l'affinité entre l'eau et le sel $= 0$.

M. Frowein a calculé pour quelques sels à quelle température F deviendrait égal à l'unité, si la formule (9) restait encore valable et si Q gardait toujours la même valeur jusqu'à cette température. Voici le résultat de ce calcul:

$CnSO_4 + 5$ aq	$t = 101°.8$
$BaCl_2 + 2$ aq	$t = 116°.3$
$SrCl_2 + 6$ aq	$t = 106°.5$
$ZnSO_4 + 7$ aq	$t = 52°.5$
$ZnSO_4 + 6$ aq	$t = 78°.1$
$MgSO_4 + 7$ aq	$t = 63°.5$

Ainsi au dessous de ces températures les sels nommés doivent perdre au moins une molécule d'eau. Et en effet les températures calculées surpassent en général celles qu'on trouve indiquées dans les manuels de chimie relativement à la perte d'eau de cristallisation.

Une comparaison exacte de ces températures calculées et indiquées n'a pas, à l'avis de l'auteur, une signification exacte, puisque comme on le sait, un sel perd lentement son eau de cristallisation à toute température dans un espace absolument sec.

A. C. O.

Le point de fusion des mélanges de sel de Glauber.

PAR M. J. H. VAN 'T HOFF [1]).

L'auteur a observé que le point de fusion du sulfate de sodium ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) qui se trouve à 33° est abaissé par la présence d'autres sels. Quand on ajoute par exemple au sel de GLAUBER (1 mol.) du sulfate de magnésium (1 mol.) on obtient un mélange se fondant à 26°; la liquéfaction a lieu à 15° quand le mélange contient en outre du chlorure de sodium (2 mol.).

La détermination du point de fusion dans les cas cités offrait quelques difficultés, la fusion s'opérant très-lentement. M. VAN 'T HOFF s'est servi de deux méthodes. La première se base sur les variations de volume que les mélanges de sulfate de sodium éprouvent en se fondant. En employant la seconde méthode on broie le mélange des sels (la température ambiante étant de quelques degrés au-dessous du point de fusion) dans un mortier de telle manière que la masse se chauffe lentement; quand elle se fond on détermine la température à l'aide du thermomètre.

M. VAN 'T HOFF a trouvé, qu'au point de fusion des mélanges des sels mentionnés ci-dessus la tension de vapeur de l'eau de cristallisation dans le sel de GLAUBER est égale à celle d'une solution saturée du mélange des sels; au-dessus de cette température elle est plus grande, au-dessous elle est plus petite.

Cette relation peut être démontrée à l'aide du tensimètre différentiel, dont on trouve une courte description dans ce Recueil V, p. 259. M. BREMER a déjà décrit un appareil

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen 13, p. 93.

semblable en 1886 dans la séance de la Société provinciale des sciences d'Utrecht. Dans l'une des branches de cet instrument se trouve du sel de GLAUBER sec et pulvérisé, dans l'autre le mélange des sels mouillé. On plonge l'appareil dans un bain-marie approprié à l'expérience et on détermine à l'aide du cathétomètre les hauteurs des colonnes d'huile.

1. Observations avec le mélange de sulfate de sodium, de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium.

Température (s'élevant).	Hauteur des colonnes d'huile mélange.	sel de GLAUBER.	Différence.
11°.5	195 mm.	197.8 mm.	— 2.8 mm.
15°.1	196.7	196.7	0
18°.75	200.1	193.9	+ 6.2
(s'abaissant).			
15°.3	196.9	196.5	+ 0.4
15°.35	"	"	"
14°.8	196.5	196.6	— 0.1

Ces observations démontrent qu'il existe un point d'intersection pour les courbes représentant la tension de vapeur du sel de GLAUBER et du mélange des sels mouillé, ou ce qui revient au même de la solution saturée de ces sels. Ces tensions sont égales à 14°.9—15°.1, c'est à dire à 15°, le point de fusion qu'on avait trouvé antérieurement.

2. Observations avec le mélange des sulfates de sodium et de magnésium.

Température (s'abaissant).	Hauteur des colonnes d'huile mélange.	sel de GLAUBER.	Différence.
26°.3	273.5 mm.	268.1 mm.	+ 5.4 mm.
26°	271.5	269.9	+ 1.6
25°.8	270.9	270.5	+ 0.4
25°.5	269.2	271.3	— 2.1
(s'élevant).			
25°.91	270.5	270.6	— 0.1
25°.85	270.5	270.5	0
25°.8	"	"	"
26°.1	271.9	269	+ 2.9

Ici aussi on a un point d'intersection pour les courbes représentant la tension; il se trouve à 25°.75—25°.85. Cette température coïncide avec celle du point de fusion déterminée à 26°.

Les expériences de M. VAN 'T HOFF prouvent que la fusion des mélanges des sels n'a lieu que lorsque la tension de l'eau de cristallisation dans le sel de GLAUBER surpasse celle de la solution saturée du mélange dont ce sel fait partie. Mais alors un transport d'eau aura lieu, cédée par le sulfate de sodium au mélange des sels. Ce transport d'eau et non une fusion proprement dite a donc eu lieu pour les mélanges en question à 15° et à 26°. Or on devait s'y attendre, vu que par la fusion le sel de GLAUBER lui-même ne passe pas simplement à l'état liquide, mais qu'il y a formation d'un sel contenant moins d'eau de cristallisation ($Na_2SO_4 . H_2O$). Un rapport semblable à celui que nous avons trouvé pour les mélanges de sel de GLAUBER doit donc exister pour les tensions de vapeur du sel de GLAUBER lui-même.

Pour vérifier cette conclusion l'auteur remplit les deux réservoirs du tensimètre différentiel du sel $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ respectivement mouillé et sec. Conformément à la théorie il trouva qu'à 33° la tension est égale, tandis qu'à des températures inférieures la tension du sel sec est la plus faible. En chauffant à des températures supérieures à 33° on trouva que, bien que la tension du sel sec soit d'abord la plus forte, les tensions dans les deux branches deviennent égales au bout de quelque temps. Or ceci est dû à ce que le sulfate de sodium sec fond sous ces circonstances, c'est à dire qu'il se transforme dans la même solution saturée qui est contenue dans l'autre réservoir.

Voici les observations faites.

Température.	Hauteur des colonnes d'huile Sel mouillé.	Sel sec.	Différence.
33°.02	268.2 m.m.	268.2 m.m.	0 m.m.
32°.85	"	"	"
32°.8	"	"	"
32°.7	"	"	"
32°.6	"	"	"
32°.5	Il y a différence entre les niveaux.		
32°.35	267.4 mm.	269 mm.	— 1.6 mm.
32°.09	266.4 "	270 "	— 3.6
31°.79	265.4 "	271 "	— 5.6
30°.83	262.7 "	273.5 "	— 10.8
29°.	256.3 "	280.1 "	— 23.8

Il suit des observations qu'on commence à voir des différences entre les niveaux de l'huile à une température située entre 32°.5 et 32°.6. Cette température s'accorde assez bien avec 33°, point de fusion.

On peut déduire le point de fusion du sel de Glauber des observations faites par Loewel. Ce savant a réussi à déterminer la solubilité à environ 33° pour les deux sels $Na_2SO_4 . H_2O$ et $Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Il trouva que les solutions contenaient pour 100 parties les quantités suivantes de Na_2SO_4.

Température.	$Na_2SO_4 . 10 H_2O$.	$Na_2SO_4 . H_2O$.
31°.84	40	50.37
32°.73	50.76	49.71

Or il suit de ces données qu'à 31°.84 la solubilité du sel de Glauber est la plus petite, tandis qu'à 32°,73 elle est la plus grande. A cette dernière température ce sel devra donc former du monohydrate, tandis qu'à 31°.84 le contraire aura lieu; 32°.65, où suivant l'interpolation les solubilités sont égales, est la température qui sépare les deux phénomènes. Cette température n'est autre chose que le soi-disant

point de fusion du sel de GLAUBER. Il coïncide avec le nombre trouvé par l'auteur.

Il résulte de ce qui a été dit qu'au point de fusion du sel de GLAUBER trois tensions de vapeur sont devenues égales; celle de l'eau de cristallisation de ce sel, celle de sa solution saturée et aussi celle de la solution saturée du monohydrate.

v. D.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Le tensimètre-différentiel de M. G. J. W. Bremer.

PAR J. H. VAN 'T HOFF.

Comme le tensimètre-différentiel, employé dans mon laboratoire par M.M. FROWEIN, VAN DEVENTER et par moi-même, consiste en une modification d'un appareil analogue, dont je dois la connaissance à M. BREMER, appareil qui n'avait pas été décrit jusqu'ici, il y a lieu de donner une description détaillée du tensimètre-BREMER dans sa forme primitive, afin de faire ressortir les droits du chimiste cité, sur son invention. Cela paraît d'autant plus actuel que M. WIEDEMANN, s'étant informé récemment sur les dimensions de l'appareil employé dans mon laboratoire, s'en servira probablement dans le sien aussi. J'ai donc prié M. BREMER de vouloir publier cette description.

Le tonomètre différentiel.

PAR G. J. W. BREMER.

Le tonomètre différentiel est construit dans l'intention de mesurer la différence entre la tension maximum de la vapeur d'une solution saline et celle de la vapeur d'eau.

Avant de décrire cet instrument, qu'il me soit permis d'indiquer la marche de mes recherches.

Le point de départ était le désir de trouver une explication plausible à la variabilité du pouvoir rotatoire spécifique des solutions de substances, qui font tourner le plan de polarisation de la lumière, comme je l'ai signalé autre part. (Maandblad voor Natuurwetenschappen XI, p. 20—29) [1]).

Il me semble que la cause de ce phénomène doit être cherchée dans l'action chimique du dissolvant. J'espère acquérir l'affirmation de cette opinion en étudiant aussi d'autres constantes physiques de ces solutions.

J'étudie donc: 1°. Le pouvoir rotatoire spécifique à différentes températures des solutions à différente concentration.

Ensuite des mêmes solutions:

2°. Le pouvoir réfringent; 3°. la différence entre la tension de leurs vapeurs et celle de la vapeur d'eau; 4°. l'abaissement du point de congélation.

Quant à la mesure du pouvoir rotatoire spécifique à diffé-

---

1) Ce Rec. III, p. 162 et 336.

rentes températures il me semble bon de faire part, comment je crois l'effectuer d'une manière simple.

La solution se trouve dans un tube, de 220 m.m. de longueur, qui porte en son milieu une tubulure verticale, par laquelle on introduit un thermomètre. Ce tube est entouré d'une couche de feutre et il est fermé à ses deux extrémités par deux glaces. On le chauffe dans une étuve à air à $\pm 60°$, après quoi il est mis dans le polaristrobomètre.

On mesure les rotations du plan de polarisation et les températures, pendant que le tube se refroidit. Ce refroidissement se fait assez lentement pour permettre plusieurs observations dans de petits intervalles de température.

Selon M. Rüdorff l'abaissement du point de congélation d'une solution est proportionnel à la concentration. Dans quelques cas cependant il faut admettre que la substance en solution s'est combinée à quelques molécules d'eau de cristallisation. J'ai répété ces recherches avec quelques unes des mêmes solutions, employées par M. Rüdorff, et j'ai acquis la confirmation de sa loi avec les sels, qui selon lui se dissolvent à l'état anhydre, mais avec ceux qui se combineraient avec des molécules d'eau de cristallisation j'ai trouvé que l'abaissement du point de congélation ne se comportait pas selon l'énoncé de M. Rüdorff. Par exemple cet abaissement serait proportionnel à la concentration pour le chlorure de calcium, quand on admet six molécules d'eau de cristallisation combinées à une molécule du chlorure, et pour le chlorure de barium en y admettant deux molécules d'eau de cristallisation. Dans les deux cas j'ai trouvé que l'abaissement par gramme de ces substances hydratées va encore en croissant avec la concentration.

Ce résultat discordant me fit prendre la résolution d'aborder la question des constantes physiques avec les substances inactives, inorganiques avant de traiter celles des substances actives.

La mesure des différences entre la tension des vapeurs

des solutions et celle de la vapeur d'eau, selon la méthode de M. Wüllner [1]), offre d'assez grandes difficultés, parce que chaque solution exige la construction d'un baromètre spécial, ce qui est d'autant plus pénible quand on a le dessein de faire ces mesures avec plusieurs substances à plusieurs degrés de concentration. C'est pour cette raison que j'ai tâché de trouver une méthode pour mesurer les différences de tension plus facilement et plus exactement.

Lorsque j'avais déja inventé mon tonomètre, et pendant que je m'occupais de l'amélioration du premier modèle, M. Tammann [2]) publia ses recherches sur les tensions de vapeur des solutions salines. Dans cette publication il décrit une nouvelle méthode de mesurer les tensions de vapeur. Un tube en U est partiellement rempli de mercure. Dans l'une des branches on verse la solution saline. En aspirant à l'autre branche à plusieurs reprises, on écarte l'air, qui est attaché aux parois du tube. Après avoir fait bouillir la solution saline on scelle la branche, qui contient cette solution. Ceci fait, l'autre branche est mise en communication par un épais tube en caoutchouc avec une bouteille renfermant de l'air, dont on mesure la pression par un manomètre. Cinq de ces tubes, dont l'un contient toujours de l'eau, communiquent à cette bouteille. Les tubes sont chauffés dans un bain-marie et l'on mesure les différences de niveau du mercure. Il me semble que cette méthode, quoiqu'elle soit plus simple à pratiquer que celle de M. Wüllner, risque d'être moins exacte. En tout cas elle ne me paraît pas rendre superflue ma méthode, que je vais exposer à présent.

Le principe est de mesurer directement la différence entre la tension de vapeur de la solution saline et celle de la vapeur d'eau, en faisant agir les deux vapeurs sur les deux extrémités d'une colonne d'huile d'olive, contenue dans un long tube en U. Comme la densité de cette huile est pres-

---

1) Pogg. Ann. **103**, p. 529 et Pogg. Ann. **110**, p. 564.
2) Wied. Ann. **24**, p. 523.

que quinze fois plus petite que celle du mercure, les mesures peuvent aussi être d'autant plus exactes, toutes choses égales d'ailleurs.

Les liquides sont enfermés dans de petits ballons, qui communiquent au tube en U, et dans lequel on a fait le vide à une petite pression près, que l'on mesure. Le tube en U du premier instrument, que j'ai construit, n'avait que deux branches, mais depuis j'ai construit encore deux instruments à quatre branches, afin de pouvoir à la fois comparer les tensions de vapeur de trois solutions différentes à celle de l'eau.

Quant au calcul de la différence de pression, on n'a, en tout cas, besoin que de mesurer les différences entre le niveau de l'huile dans les tubes à vapeur de solution saline et celui dans le tube à vapeur d'eau. Ces différences de niveau, réduites à colonnes de mercure, mesurent les différences de pression à une petite correction près, due à l'air, qui est resté dans les ballons. Le calcul se fait facilement ainsi:

Soit p m.m. de mercure la pression initiale de l'air dans les ballons, mesurée à la température t°. Elle devient à T°:

$$q = p \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t}$$

α étant le coëfficient de dilatation de l'air.

Or l'on prend ses mesures, que t soit toujours 0°, de sorte que:

$$q = p(1 + \alpha T).$$

Soit le volume de l'air dans le ballon A, qui contient la solution saline, et dans le tube correspondant V. Le volume de l'air dans le ballon B, qui contient l'eau, et dans le tube correspondant V'.

Par la pression des vapeurs l'huile baisse du côté de l'eau et le volume d'air y augmente par v', du côté de la solution saline l'huile monte au contraire et le volume d'air diminue par v.

Soit la tension de vapeur de la solution saline $= P$, celle de l'eau $= P'$.

La pression de l'air dans A est devenu $q \frac{V}{V - v}$, dans B $q \frac{V'}{V' + v'}$.

La différence de pression en colonne de mercure soit h. Alors :

$$P + q \frac{V}{V - v} + h = P' + q \frac{V'}{V' + v'}$$

d'où $$P' - P = h + q \frac{v' V + v V'}{(V - v)(V' + v')}.$$

Comme V et V' sont très grands en regard de v et de v' :

$$P' - P = h + q \frac{v' V + v V'}{V V'}.$$

Or l'on a soin que $V = V'$, de sorte que :

$$P' - P = h + q \frac{v + v'}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Les tubes de mes appareils sont assez cylindriques et ils ont à peu près le même diamètre, par là $v + v'$ est proportionnel à la différence de niveau des colonnes d'huile l.

Ainsi $v + v' = c\,l$.

c étant le volume de l'unité de longueur des tubes.

Comme h est la colonne de mercure de 0° faisant équilibre à la colonne d'huile l, δ la densité de l'huile à la température de l'observation T, D la densité de mercure à 0° :

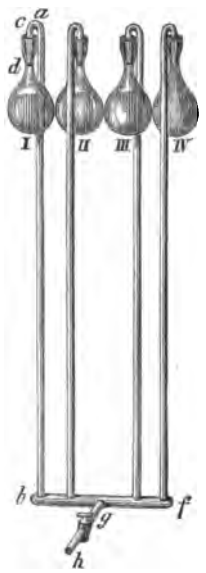
$$h = l \frac{\delta}{D}$$

et la formule (1) devient :

$$P' - P = l \left(\frac{\delta}{D} + q \frac{c}{V} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

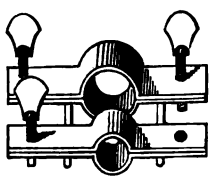
Le tonomètre différentiel, dans son état actuel, se compose

de quatre tubes verticaux, recourbés à leurs extrémités supérieures, et communiquant en bas entre eux par le tube horizontal *b f*.



Dans le milieu du tube *b f* et perpendiculaire à lui se trouve une tubulure à robinet de verre *g h*. Les parties recourbées des tubes se terminent en pointes coniques, qui sont rodées dans les cols également coniques de ballons de verre, surmontés de parties cylindriques servant d'entonnoirs. Dans ces entonnoirs on verse du mercure pour assurer la fermeture hermétique.

Comme graisse on emploie une pâte, composée d'égales parties de vaseline et de cire. Pour attacher les ballons aux tubes, on a serré autour de chacun d'eux des pincettes au moyen d'une vis. Ces pincettes portent un collier, divisé en deux parties, qui embrassent la partie cylindrique de chaque ballon, et que l'on serre l'une contre l'autre par deux vis.



L'instrument de verre est fixé à une monture en fer galvanisé, dont la partie inférieure forme un petit vase de fer, rempli de mercure, dans lequel plonge la tubulure à robinet *g h*. Par cette précaution l'air extérieur ne peut entrer nulle part dans l'appareil.

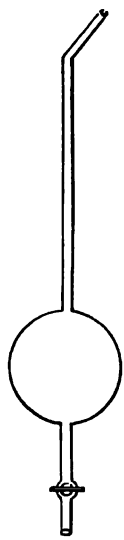
La longueur des tubes *b a c d* est de 75 c.m., la partie *a b* de 64 c.m. et *c d* de 7 c.m. Les tubes ont à peu près les mêmes diamètres, car la longueur d'un millimètre a la capacité moyenne suivante dans les différents tubes: 28.22, 28.28, 28.01 et 28.46 m.m.^{3}; en moyenne 28.25 m.m.^{3}, d'où le diamètre 4.516 m.m.

La longueur du tube inférieur horizontal est de 14.5 c.m.

La capacité des ballons est d'environ 100 c.m.^{3}.

Comme il est à désirer que les volumes d'air, emprisonnés par l'huile dans chaque tube et ballon correspondant, au commencement de l'expérience, soient égaux entre eux, ces volumes sont exactement mesurés et rendus d'égale grandeur au moyen de baguettes de verre convenables, qui sont mises dans les ballons.

Pour cela on prend soin que les colonnes d'huile soient au même niveau, à la moitié des parties verticales des tubes, ce qui se fait en entourant les ballons de glace fondante, de sorte que les liquides n'ont pas de différence de tension appréciable. Il s'entend que les ballons doivent contenir aussi des volumes égaux de liquide. Je prends toujours 25 c.m.^{3}, quantité assez considérable pour que la raréfaction de l'air dans l'appareil ne puisse sensiblement altérer la concentration des solutions salines, car l'évacuation jusqu'à 5 m.m. de tension, par ma pompe à mercure de Toepler, fait évaporer en chaque ballon 0.008 gramme d'eau tout au plus, c'est à dire quand le corps de pompe se sature de vapeur d'eau à chaque coup, ce qui n'a pas lieu.



Afin de permettre l'afflux de l'huile dans l'appareil vide, on lie à la tubulure inférieure, par moyen d'un épais tube en caoutchouc, une grande pipette posée horizontalement, dont le ballon est moins qu'à moitié rempli d'huile. L'autre bout de cette pipette est relié, aussi par un épais tube en caoutchouc, à la machine pneumatique par laquelle on pompe l'air par dessus l'huile [1]). Quand on a fait le vide, on élève la pipette, alors l'huile coule

1) Dans les deux premiers tonomètres, que j'ai construits, on pouvait former communication entre les parties supérieures des tubes verticaux, par des tubes à robinet; par là il était possible de les vider, au moyen d'une tubulure à robinet, pendant que les appareils contenaient déjà l'huile. Malgré cet avantage je fus obligé de les modifier, parce que les robinets ne fermaient pas hermétiquement pendant l'échauffement.

dans l'appareil et prend le même niveau dans les différents tubes, parce que les liquides sont à 0°. Aussitôt que l'huile est arrivée à la moitié des tubes, on ferme le robinet de la tubulure.

On mesure au cathétomètre les différences entre les niveaux du mercure dans la pompe de TOEPLER et entre ceux de l'huile dans l'appareil et dans la pipette, ce qui procure les données pour calculer la pression de l'air, resté dans le tonomètre.

L'échauffement se fait dans un vase de tôle galvanisée plein d'eau, dont deux faces opposées sont percées de fenêtres, fermées par des glaces, et dont la construction ressemble à celle de HERWIG et de PAREAU [1]).

En remuant l'eau avec un agitateur on rend la température sensiblement égale dans toute la masse. Les températures sont mesurées par trois thermomètres, l'un dans le milieu du vase, les autres dans les parties supérieures opposées. De ces thermomètres l'un, divisé en millimètres et construit par GEISSLER, fut antérieurement employé par M. PAREAU, qui le compara avec un thermomètre DE KEW; le deuxième, divisé en cinquièmes de degrés, est construit par BAUDIN, et le troisième, divisé en pleins degrés par FASTRÉE.

Avant de m'en servir pour la détermination des températures, les thermomètres sont portés à 100°, ce qui „déprime" leur zéro, selon l'expression de M. PERNET (Aimé WITZ, Cours de manipulations de physique, p. 32). Ainsi l'on prévient l'abaissement du zéro pendant l'échauffement. Les températures sont donc rapportées à ce zéro déprimé. La lecture des thermomètres se fait toujours par une lunette.

Quand on chauffe l'eau du vase, l'huile baisse dans le tube I, qui conduit au ballon à l'eau, tandis que dans les autres tubes, qui communiquent aux ballons à solutions

---

1) A. H. PAREAU, „De pompbarometer". Dissertation. Pogg. Ann. (2) 1, p. 39.

salines, dont la concentration croît graduellement, les colonnes d'huile montent et l'on voit toujours les sommets de ces colonnes sur une ligne ascendante. Pour mieux faire distinguer l'huile, je l'ai colorée en rouge par la racine d'alcanna. Toutes les fois quand on a atteint la température voulue, on tend à la maintenir constante, pendant qu'on mesure au cathétomètre les différences des niveaux dans le tonomètre. Ces différences sont évaluées au cinquantième d'un millimètre.

Le tonomètre décrit ne m'a encore servi, à mon regret, que pour peu d'expériences, et pour cette raison je n'aurais probablement pas encore publié cette description, si la circonstance, signalée par M. VAN 'T HOFF dans sa communication qui précède ce mémoire, ne m'y avait pas obligé. Pourtant je crois que les résultats démontrent assez clairement les excellentes qualités de cet appareil.

J'ai fait trois séries d'expériences avec le chlorure de calcium. Le sel cristallisé pur fut assez prudemment déshydraté de sorte que le résidu était exempt de réaction alcaline.

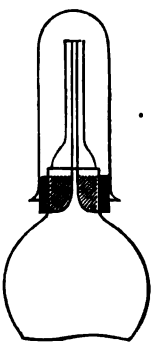
Pour doser le chlore, la solution d'un poids connu du sel, additionnée d'un peu de chromate de potassium, fut titrée par une solution de nitrate d'argent, contenant 17 grammes par litre. La quantité de chlore fut trouvée 63.67$^0/_0$, tandis que théoriquement elle doit être 63.96$^0/_0$.

En outre l'absence du fer, du magnésium et des métaux alcalins fut prouvée par les réactions connues.

La concentration des solutions, dont j'ai mesuré la tension de vapeur, est fixée avec toutes les précautions possibles. Les poids employés sont comparés à l'étalon du bureau des longitudes et des poids à Rotterdam. Toutes les pesées sont réduites au vide; pour ce but il fallut mesurer la densité du sel, ce que j'ai effectué par le voluménomètre de KOPP, et celle des solutions, pour laquelle me servait le procédé du flacon. La densité du sel anhydre fut trouvée 1.695.

Le sel lui-même, aussi bien que les solutions privées d'air par ébullition, est pesé dans des ballons fermés par des bouchons de caoutchouc.

Il importe pour l'exactitude des résultats, que la densité de l'huile à différentes températures soit déterminée avec assez de soin, parce que les différences de hauteur, que montrent les colonnes d'huile, doivent être exprimées en colonnes de mercure de 0°. J'ai réalisé cela par le procédé du flacon, de la manière suivante:



Le flacon ainsi que son bouchon à tube capillaire est totalement rempli d'huile. Afin de pouvoir le chauffer, tandis qu'il est plongé dans l'eau, j'ai entouré son goulot d'un bouchon de liége, sur lequel est renversé un petit tube fermé. Il fut chauffé dans le même vase d'eau, qui servait au tonomètre.

En admettant pour la densité t^0 la formule $d_1 = d_0 (1 - at)$, j'ai calculé d_0 et a par la méthode des moindres carrés et ensuite les densités à t^0, qui concordent parfaitement avec les valeurs observées, comme on le voit dans ce tableau:

t.	d. observé.	d. calculé.	diff.	
0°	—	0.9275		
13.47	0.9187	0.9187	0	
15.37	0.9175	0.9175	0	a = 0.000708
39.59	0.9012	0.9015	+0.0003	
54.93	0.8914	0.8914	0	
59.99	0.8883	0.8881	—0.0002	

La première série d'expériences est faite sur trois solutions de chlorure de calcium, que j'ai désignées par les lettres, *l*, *m* et *n*, contenant respectivement 8.087, 17.448 et 24.272 grammes du sel anhydre sur 100 grammes d'eau.

La tension de l'air dans le tonomètre est calculée par:

$$p = H - H' + h - F.$$

H étant la hauteur barométrique;

H' la hauteur du mercure dans la pompe;

h la hauteur de mercure correspondant à la différence des niveaux de l'huile, dans la pipette et le tonomètre;

F la tension maximum de la vapeur d'eau à 0°, donc 4.6 m.m.;

$p = 22.04$ m.m.

La différence de tension, exprimée en millimètres de mercure, est calculée par la formule (2):

$$P' - P = l\left(\frac{\delta}{D} + q\frac{c}{V}\right).$$

$c = 28.25$ m.m.^{3} $\qquad V = 88200$ m.m.^{3}

$\frac{c}{V} = 0.00032.$ $\qquad q = p(1 + \alpha T).$

T.	l 8.087 $CaCl_2$.	m 17.448 $CaCl_2$.	n 24.272 $CaCl_2$.
20°.90	0.486 m.m.	1.382	2.168
26°.66	0.810	2.089	3.234
31°.87	1.076	3.048	4.697
37°.15	1.479	4.102	6.388
42°.34	2.155	5.660	8.705

En supposant que les différences de tension soient proportionnelles à la concentration, on peut les calculer pour un gramme du sel anhydre. M. Wüllner cependant les trouve proportionnelles à la quantité de $CaCl_2 + 6\,H_2O$, dissoute dans 100 grammes d'eau. Le tableau suivant fait voir les résultats du calcul selon ces deux suppositions.

T.	Pour 1 gramme $CaCl_2$.			Pour 1 gramme $CaCl_2 + 6\,H_2O$.		
	l 8.087 $CaCl_2$.	m 17.448.	n 24.272.	l 16.924 $CaCl_2+6H_2O$.	m 41.464.	n 62.694.
20°. 9	0.0601	0.0792	0.0893	0.0281	0.0333	0.0346
26°.66	0.1002	0.1197	0.1332	0.0468	0.0504	0.0516
31°.87	0.1331	0.1747	0.1935	0.0621	0.0735	0.0749
37°.15	0.1829	0.2351	0.2632	0.0854	0.0989	0.1019
42°.34	0.2665	0.3244	0.3586	0.1244	0.1365	0.1388

La deuxième série fut commencée avec les solutions *l'*, *m'* et *n'*, dont *l'* et *n'* étaient les mêmes que *l* et *n*, seulement encore une fois bouillies à cause de l'air dissous, et par là un peu concentrées. Cependant il fallut que les observations avec la solution *l'* fussent supprimées, puisqu'une bulle d'air, qui demeura dans le tube inférieur horizontal, monta dans celui qui correspondait au ballon à la solution *l'*. C'est pourquoi la deuxième série se rapporte aux solutions *m'* et *n'*, dont *m'* contient 14.697 et *n'* 24.403 grammes de $CaCl_2$ sur 100 grammes d'eau.

La pression de l'air resté dans l'appareil était 33.93 m.m.

Les différences de tension furent trouvées:

T.	m' 14.697 $CaCl_2$.	n' 24.403.
23°.38	1.363	2.388
29°.50	2.116	3.923
34°.60	2.819	5.494
39°.94	3.847	7.508
45°.69	5.264	10.438
52°.25	7.215	14.624
57°.38	8.795	18.381

Les différences de tension pour 1 gramme $CaCl_2$ et celles pour 1 gramme $CaCl_2 + 6\,H_2O$:

T.	Pour 1 gramme $CaCl_2$.		Pour 1 gr. $CaCl_2 + 6\,H_2O$.	
	m' 14.697 $CaCl_2$.	n' 24.403.	m' 33.836 $CaCl_2$+6H_2O.	n' 63.135.
23°.38	0.0927	0.0979	0.0403	0.0378
29°.50	0.1440	0.1608	0.0625	0.0621
34°.60	0.1918	0.2251	0.0833	0.0870
39°.94	0.2618	0.3077	0.1137	0.1189
45°.69	0.3582	0.4277	0.1556	0.1653
52°.25	0.4909	0.5993	0.2132	0.2316
57°.38	0.5984	0.7532	0.2599	0.2911

Les solutions *o*, *p* et *q*, qui me servaient à la troisième série d'observations, contenaient respectivement 7.0419, 11.8198 et 17.5259 grammes du chlorure de calcium anhydre.

La pression de l'air dans le tonomètre était : p = 4.9 m.m. Voici les résultats :

T.	o 7.0419 $CaCl_2$.	p 11.8198.	q 17.5259.
14°.93	0.2005	0.550	0.750
20°.49	0.441	0.914	1.271
25°.98	0.643	1.322	1.916
30°.30	0.859	1.704	2.544
34°.48	1.216	2.079	3.501
35°.82	1.337	2.471	3.681
38°.82	1.597	2.950	4.415
41°.39	1.793	3.280	5.119
46°.31	2.217	4.194	6.670
51°.23	2.807	5.407	8.324
56°.31	3.941	7.604	11.769
57°.10	4.144	7.658	11.931
62°.81	5.257	9.830	15.321
67°.81	5.732	11.342	18.549

Les différences de tension pour un gramme $CaCl_2$ et celles pour un gramme $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

T.	Pour 1 gramme $CaCl_2$.			pour 1 gramme $CaCl_2 + 6\,H_2O$.		
	o 7.0419 $CaCl_2$.	p 11.8198.	q 17.5259.	o 14.915 $CaCl_2+6H_2O$.	p 26.3512.	q 41.686.
14°.93	0.0285	0.0465	0.0428	0.0134	0.0209	0.0180
20°.49	0.0626	0.0773	0.0725	0.0296	0.0347	0.0305
25°.98	0.0913	0.1119	0.1093	0.0431	0.0502	0.0460
30°.30	0.1220	0.1442	0.1452	0.0576	0.0647	0.0610
34°.48	0.1727	0.1759	0.1998	0.0815	0.0789	0.0840
35°.82	0.1899	0.2091	0.2100	0.0896	0.0938	0.0883
38°.82	0.2268	0.2496	0.2519	0.1071	0.1119	0 1059
41°.39	0.2546	0.2775	0.2921	0.1202	0.1245	0.1228
46°.31	0.3148	0.3549	0.3806	0.1486	0.1592	0.1600
51°.23	0.3986	0.4575	0.4750	0.1882	0.2052	0.1997
56°.31	0.5597	0.6434	0.6715	0.2642	0.2886	0.2823
57°.10	0.5885	0.6479	0.6808	0.2778	0.2906	0.2862
62°.81	0.7465	0.8367	0.8742	0.3525	0.3730	0.3675
67°.81	0.8141	0.9596	1.0584	0.3843	0.4304	0.4450

Ces résultats font voir que la différence de tension à une

température donnée n'est pas proportionnelle à la quantité de $CaCl_2$, dissoute dans 100 grammes d'eau, car l'abaissement de la tension causé par un gramme de $CaCl_2$ est d'autant plus grand que la concentration s'augmente. Cependant l'énoncé de M. Wüllner, qu'il y a de la proportionnalité entre ces différences de tension et la quantité de $CaCl_2 + 6\,H_2O$ est assez bien affermi.

M. Wüllner a aussi démontré, qu'il y a une relation entre les différences de tension, occasionnées par un gramme de substance dissoute, et la tension maximum de la vapeur d'eau, prise à la même température. Cette relation est pour un gramme de $CaCl_2 + 6\,H_2O$:

$V = 0.002474\ T - 0.000000522\ T^2$ [1]).

$V =$ la différence de tension.

$T =$ la tension maximum de la vapeur d'eau.

J'ai examiné si les résultats de mes expériences avec le chlorure de calcium montrent une relation analogue.

En essayant l'équation $V = a\,F$, dans la quelle $a =$ une constante, $F =$ la tension maximum de la vapeur d'eau, j'ai trouvé en effet, que la valeur de a est assez bien constante, du moins aux températures supérieures à 25°; elle est en moyenne 0.00205.

Aux températures plus basses que 25° la valeur de a se montre plus petite, mais il se peut que cela doive être attribué aux erreurs des observations, qui ont naturellement la plus grande influence à ces basses températures, quand les différences de tension sont encore petites.

J'espère élucider plus tard cette question.

Dans le tableau suivant on trouve le résumé de toutes les observations, que j'ai faites avec mon tonomètre différentiel, le dernier que j'ai construit. On y voit les différences de tension pour un gramme $CaCl_2 + 6\,H_2O$ et les valeurs de la constante a.

Il saute aux yeux, quand on regarde ce tableau, que

---

1) Pogg. Ann. 110, p. 576.

les résultats des observations faites dans les trois différentes expériences avec le tonomètre peuvent être réunis en une série, malgré la diversité de plusieurs circonstances.

Il me semble que cela peut donner de la confiance en cet appareil.

Je poursuis mes recherches dans la direction indiquée ci-dessus (voir pag. 122).

Rotterdam, 30 Mars.

Différence de densité pour 1 gramme $CaCl_2 + 6 H_2O$ dissous dans 100 grammes d'eau.

Temp.	o 14.499	l 16.924	p 26.3512	m 33.836	m 41.464	q 41.686	n 62.924	n' 63.1[illegible]
14°.93	0.0134		0.0209			0.0150		
20°.42	0.0296		0.0347			0.0305		
20°.90		0.0251			0.0333		0.0346	
23°.38				0.0403				0.03[illegible]
25°.98	0.0431		0.0502			0.0460		
26°.66		0.0468			0.0504		0.0516	
29°.50				0.0625				0.062[illegible]
30°.30	0.0576		0.0647			0.0610		
31°.87		0.0621			0.0735		0.0749	
34°.48	0.0815		0.0789			0.0840		
34°.60				0.0833				0.087[illegible]
35°.82	0.0896		0.0938			0.0883		
37°.15		0.0854			0.0989		0.1019	
38°.82	0.1071		0.1119			0.1059		
39°.94				0.1137				0.118[illegible]
41°.39	0.1202		0.1245			0.1228		
42°.34		0.1244			0.1365		0.1388	
45°.69				0.1556				0.165[illegible]
46°.31	0.1486		0.1592			0.1600		
51°.23	0.1882		0.2052			0.1997		
52°.25				0.2132				0.231[illegible]
56°.81	0.2642		0.2886			0.2823		
57°.10	0.2778		0.2906			0.2862		
57°.38				0.2599				0.291[illegible]
62°.81	0.3525		0.3730			0.3675		
67°.81	0.3843		0.4304			0.4450		

V = a F.

Cette différence de tension en rapport à la tension maximum de l'eau.

P a max. 'eau.	o	l	p	m′	m	q	n	n′
.M. .643	0.00106		0.00165			0.00142		
.924	„ 165		„ 193			„ 170		
.383		0.00153			0.00181		0.00188	
).374				0.00188				0.00177
.959	„ 173		„ 201			„ 184		
.983		„ 180			„ 194		„ 199	
.654				„ 204				„ 203
.094	„ 179		„ 201			„ 190		
.099		„ 177			„ 209		„ 213	
.633	„ 201		„ 194			„ 207		
).907				„ 204				„ 213
.841	„ 204		„ 213			„ 201		
.082		„ 181			„ 210		„ 216	
.546	„ 208		„ 217			„ 206		
.734				„ 208				„ 217
.136	„ 203		„ 210			„ 208		
.174		„ 200			„ 220		„ 223	
).984				„ 210				„ 223
.378	„ 195		„ 208			„ 209		
.684	„ 193		„ 210			„ 204		
).79				„ 208				„ 225
).11	„ 211		„ 231			„ 226		
).88	„ 214		„ 224			„ 220		
..62				„ 198				„ 221
).34	„ 203		„ 220			„ 217		
).84	„ 181		„ 203			„ 210		

III. Le point de transition et le point de fusion.

PAR J. H. VAN 'T HOFF.

La supposition émise en terminant ma note précédente [1]), venant d'être justifiée par une nouvelle expérience que M. SPRING a bien voulu exécuter encore cette fois, il y a peut-être quelque intérêt à compléter la communication première par ce qui va suivre.

Il s'agissait de la compression de l'acétate double de cuivre et de calcium en vue d'en produire la décomposition en sels cuivrique et calcique avec perte d'eau, traduite par l'équation suivante:

$$(Ac.)_4CaCu.8\,H_2O = (Ac.)_2\,Ca.H_2O + (Ac.)_2Cu.H_2O + 6\,H_2O.$$

Comme il a été décrit l'expérience avait réussi à 40°, mais à la température ordinaire une pression de 6000 atmosphères même n'avait pas produit de décomposition sensible.

Il me parut toutefois, que ce n'était pas là l'expression définitive de ce qui s'était produit en réalité.

D'abord, en examinant l'échantillon comprimé sous 6000 atm. à 16°, je fus frappé de la prise en masse complète du

---

1) Ce Recueil, VI. 91.

sel qui avait été pulvérisé préalablement, phénomène attribué par M. Spring lui-même à un regel possible. Ensuite je m'imaginai voir sur les arêtes de quelques-uns des fragments comprimés une teinte verdâtre comme s'il s'agissait d'une décomposition au début. Enfin, comme une pression de 2000 atm. avait abaissé de 75° à 50°, soit de 25°, le point de transition, on devait s'attendre avec celle de 6000 atm. à un abaissement de ce point bien supérieur à celui de 75° — 40° = 35° qui avait été observé seulement.

C'est ainsi que je terminai ma note précédente en observant qu'il y avait lieu de présumer que le phénomène chimique de décomposition serait assez lent à se produire vers 16° même si la pression suffisait à le provoquer, et que peut-être le but aurait été atteint d'une manière évidente à la température ordinaire même, si la pression de 6000 atm. avait été suffisamment prolongée. J'ai soumis ces considérations au jugement de M. Spring en le priant de faire une tentative nouvelle dans la direction indiquée s'il avait confiance dans la réussite.

Or l'expérience a démontré en effet qu'une pression de 6000 atmosphères produit quoique lentement, la décomposition de l'acétate double à la température ordinaire même. Cette fois M. Spring s'est servi de son compresseur à levier et observa au bout de quelques heures une descente marquée du piston dans le cylindre contenant le sel comprimé, tandis que la matière décomposée, plus ou moins liquide, échappa du cylindre en passant entre lui et le piston. Afin de mesurer la grandeur de la fraction décomposée dans un intervalle connu M. Spring observa la marche de l'extrémité du levier et le vit descendre de 5 millimètres en 4 heures [1]; la descente totale correspondant à 127 millimètres, il en résulte qu'avec une pression de 6000 atm. à 16° la décomposition se produit sur 1 % par heure environ.

---

1) En répétant cette expérience avec un sel différent (K_2SO_4) l'extrémité du levier n'est pas descendue d'une manière sensible.

J'ajoute que des expériences analogues pourraient servir à mesurer le travail des affinités, mis en jeu dans la formation de l'acétate double en partant des produits de sa décomposition. Il n'y aurait qu'à déterminer au juste la pression minimum capable de produire cette transformation et le changement de volume qui l'accompagne; cette première pression étant aussi celle qui résulte de la formation du sel double il est clair que le produit des deux grandeurs, exprimées respectivement en kilogrammes par Mr.^{2} et en Mr.^{3} donnerait en kilogrammètres le travail des affinités dont il s'agit.

Amsterdam, Avril 1887.

L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les méthylamides des acides gras se passe comme si le résidu de l'acide organique est remplacé par celui de l'acide azotique (AzO_2). L'amide de l'acide azotique, qui doit se former alors, ne semble être stable, dans les conditions où j'ai opéré, que dans le cas où les deux atomes d'hydrogène du groupement AzH_2 sont remplacés par des groupes hydrocarbonés, tels que CH_3 etc.

Voilà l'expression la plus simple du phenomène, tel qu'il se produit p. e. avec l'acétamide et ses dérivés méthyliques; la réaction ayant lieu selon les équations suivantes:

$$CH_3 . CO . AzH_2 + AzO_3H = CH_3 . COOH + Az_2O + H_2O$$

$$CH_3 . CO . AzH . CH_3 + 2\,AzO_3H = CH_3 . COOH + Az_2O + CH_3 . AzO_3 + H_2O$$

$$CH_3 . CO . Az(CH_3)_2 + AzO_3H = CH_3 . COOH + (CH_3)_2\,Az . AzO_2.$$

Dans les deux premiers cas l'amide de l'acide azotique semble se décomposer en produisant du protoxyde d'azote [1]).

---

1) Ce Rec. II. 343.

Pour m'assurer que la réaction se passe de cette façon, non seulement avec les amides des premiers termes de la série des acides gras, mais aussi avec celles des termes plus élevés, j'ai encore préparé l'heptylamide, selon la méthode de M. HOFMANN. En la traitant avec l'acide azotique réel, de la manière connue, elle aussi a dégagé à la température ordinaire un volume de protoxyde d'azote correspondant à une molécule de l'amide. La réaction, qui commence immédiatement, est terminée au bout d'une demiheure.

Pour donner une preuve que d'autres groupements, plus complexes que CH_3, liés à l'azote, n'empêchent pas non plus la réaction de l'acide azotique je citerai comme exemple l'acétylglycocolle (acide acéturique). Ce corps aussi a dégagé avec l'acide azotique réel à la température ordinaire un volume de protoxyde d'azote correspondant à une molécule.

Dans la série des acides bibasiques le même effet se produisit avec les méthylamides des acides succinique, diméthylmalonique etc. [1]).

Or si la réaction de l'acide azotique consistait réellement dans le remplacement du résidu de l'acide gras par celui de l'acide azotique ne fallait-il pas s'attendre à ce que chez d'autres dérivés de ces acides, contenant le même résidu, il se passât une réaction analogue?

J'avais entrepris systématiquement des expériences avec des corps contenant le groupe acétyle, tels que l'aldéhyde, l'acétone, le chlorure d'acétyle, l'éther acétique [2]) l'éther acétylacétique, l'acide lévulinique, etc., lorsque M. CHANCEL [3]), publia ses belles recherches. J'ai alors interrompu mes ex-

---

1) Ce Rec. IV. 209.

2) Ce Rec. II. 98. Acad. d. Sc. à Amsterdam 21 Mai 1883.

3) Compt. rend. 96. 1466.

périences puisqu'il me semblait probable qu'avec l'acide azotique réel j'obtinsse les mêmes résultats que ce savant a obtenus avec un acide moins fort; peut-être avec cette différence que la réaction aurait lieu d'une manière plus quantitative.

J'avais de même commencé des expériences avec des corps analogues, contenant le groupe propionyle, mais je les ai interrompues également. Comme résultat préliminaire je pourrais communiquer que pas tous les corps, contenant le groupe acétyle, sont attaqués par l'acide azotique. Cependant lorsqu'ils sont attaqués la réaction dans la majorité des cas (à part les réactions secondaires) se passe comme chez les amides; c'est à dire que le groupe acétyle est éliminé sous forme d'acide acétique. La même réaction semble avoir lieu avec les dérivés du propionyle.

L'anhydride propionique p. e. versé lentement dans l'acide azotique réel est décomposé immédiatement. Vainement j'ai essayé d'extraire d'une telle solution, l'anhydride mixte $CH_3.CH_2.CO.O.AzO_2$; je n'obtins que de l'acide propionique mais pas d'anhydride propionique. En versant la solution, immédiatement après sa préparation, dans l'eau, elle se dissout entièrement et on peut aisément se convaincre que tout l'anhydride propionique a disparu.

Une autre question qui se présentait à mon esprit était celle-ci; si en effet la réaction de l'acide azotique est telle que je l'ai supposée en premier lieu, d'autres acides inorganiques très forts, tel que l'acide sulfurique, se comporteront-ils d'une manière analogue?

Il y avait un fait que j'ai publié il y a quelques années [1]), qui semblait indiquer un peu qu'on pourrait s'attendre à produire avec l'acide sulfurique des réactions analogues. C'est à dire l'action de cet acide (1 moléc.) sur l'anhydride

---

1) Comp. rend. 92. p. 1054.

acétique (2 moléc.); réaction qui produit l'acide sulfonacétique. On pourrait expliquer cette réaction en admettant qu'il se forme d'abord, l'acide acétique et l'anhydride mixte $CH_3.CO.O.SO_3H$, qui réagit à son tour sur une seconde molécule d'anhydride acétique pour produire l'anhydride mixte

$$CH_3.CO.O.CO.CH_2.SO_3H,$$

qui après, en versant le mélange dans l'eau, donne l'acide acétique et l'acide sulfonacétique. Une réaction analogue avait déjà été observée par M.M. Hofmann et Buckton [1]) en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur les amides. Cependant je n'ai pas réussi jusqu'ici à produire avec l'acide sulfurique réel, une réaction analogue à celle de l'azotique.

J'ai déjà fait il y a deux ans [2]) la remarque qu'à vrai dire la réaction ne s'accomplit pas, du moins dans la majorité des cas, avec les amides libres mais avec leurs combinaisons avec l'acide azotique. Il y avait donc lieu de se demander, est-ce tout simplement une soustraction des éléments de l'eau à ces azotates par l'excès d'acide azotique agissant comme déshydratant? [3]).

Dans ce cas on pourrait peut-être remplacer cet excès d'acide azotique par un autre déshydratant. Les expériences que j'ai faites pour répondre à cette question n'ont pas donné de résultats très nets, excepté dans le cas où l'acide sulfurique fut employé. Si l'on ajoute les azotates des amides à l'acide sulfurique la réaction se passe absolument de la même manière qu'avec l'acide azotique. L'azotate d'acétamide p. e. dégage alors à la température ordinaire un volume de protoxyde d'azote correspondant à tout l'azote qu'il renferme;

---

1) Ann. d. Chem. 100. p. 141.

2) Ce Rec. IV. p. 209.

3) Il faudrait alors admettre une autre action de l'acide azotique sur les diméthylamides des acides gras.

l'azotate d'acétméthylamide de même. L'azotate d'urée donne avec l'acide sulfurique à la température ordinaire du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique en volumes égaux. L'azotate de la diméthylurée non symétrique fournit la nitrodiméthylamine avec dégagement d'acide carbonique etc. Il est cependant probable que, par le grand excès d'acide sulfurique, il se forme d'abord le sulfate de l'amide et que c'est l'acide azotique mis en liberté qui réagit ensuite sur celui-ci. Aussi lorsqu'on dissout les amides libres dans l'acide sulfurique, aucune réaction ne paraît se produire, si ce n'est la formation d'un sulfate; mais dès qu'on ajoute une goutte d'acide azotique la réaction commence, c'est à dire un dégagement de protoxyde d'azote [1]).

C'est donc dirait-on une action spéciale de l'acide azotique sur les combinaisons des amides avec les acides, mais en quoi consiste donc cette action?

Sans doute ce n'est pas une oxydation, car il ne se forme ni acide azoteux, ni bioxyde d'azote. Est-ce donc une simple nitration? [2]).

Il y a beaucoup de faits qu'on pourrait alléguer en faveur d'une telle supposition, car dans les cas où l'acide organique n'est pas mis en liberté il y a presque toujours formation d'un dérivé nitré stable p. e. avec la diméthyloxamide, etc. Dans les autres cas il faudrait donc admettre la formation de dérivés nitrés instables, du moins dans les conditions où j'ai opéré. Pour savoir si les plus simples de ces dérivés nitrés, seraient peut-être stables dans d'autres conditions j'ai tâché d'obtenir l'acétnitramide $CH_3.CO.AzH.AzO_2$ d'une autre manière. Pour cela j'ai fait réagir ensemble l'acétchloramide $CH_3.CO.AzHCl$ et

---

1) Dans beaucoup de cas on pourra même se servir avantageusement d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique au lieu de l'acide azotique réel; p. e. lorsqu'il s'agit de préparer la nitrodiméthylamine, la dinitrodiméthyloxamide etc.

2) Ici encore l'action sur les diméthylamides des acides gras devrait être expliquée d'une autre manière.

l'azotite d'argent, de différentes manières. D'abord je les ai mélangés bien séchés et bien pulvérisés. Après quelques instants une très vive réaction se déclare avec un dégagement de chaleur très considérable et production de gaz. Dans une seconde expérience j'ai bien refroidi le vase dans lequel la réaction avait lieu et j'ai recueilli le gaz dégagé, qui se composait pour la majeure partie de protoxyde d'azote. Dans une troisième expérience j'ai ajouté un petit peu d'eau, le résultat était le même. Enfin j'ai fait réagir les deux corps ensemble dans une quantité relativement très grande d'éther bien sec et à basse température. Il ne s'est presque pas dégagé de gaz, qui cependant pourraient peut être rester dissous dans l'éther; la réaction semblait être très lente, de sorte que je les ai laissés en contact pendant 15 jours. J'ai filtré et j'ai laissé evaporer l'éther sur l'acide sulfurique; il n'en restait que de l'acide acétique et un peu d'un corps cristallisé ressemblant à l'acétamide; à l'odeur on pouvait reconnaître la présence d'un éther nitreux. En outre du chlorure d'argent et du nitrite d'argent que j'avais employé en léger excès, il paraît s'être formé de l'azotate d'argent. Dans les deux prcmières expériences il semble qu'il s'est produit l'acétnitramide, mais qu'elle est encore instable dans ces conditions.

On pourrait faire encore une autre supposition quant à l'action de l'acide azotique sur les amides ou mieux dit sur les combinaisons des amides avec les acides. C'est à dire on peut supposer qu'il a deux façons de réagir selon qu'il trouve un ou deux atomes d'hydrogène assez mobiles liés à l'azote; réaction analogue à celle de l'acide azoteux. C'est cette supposition que j'ai mentionnée il y a deux ans [1]). Selon elle il devrait se former des composés oxydiazoïques se dédoublant de la même façon que les composés diazoïques p. e.

---

1) Ce Rec. IV, p. 211.

$$CH_3 . CO . \begin{array}{l} AzH_2 \\ \quad / \ \backslash \\ \quad O \ \ H \\ \quad / \\ \quad AzO_2 \end{array} \text{ donnerait } CH_3 . CO . \begin{array}{l} Az = \overset{\overset{O}{//}}{Az} - OH \\ \quad / \ \backslash \\ \quad O \ \ H \\ \quad / \\ \quad AzO_2 \end{array}$$

se dédoublant en $CH_3 . CO . OH + AzO_3H + Az_2O$

$$CH_3 . CO . \begin{array}{l} \overset{\overset{CH_3}{/}}{Az} - H \\ \quad / \ \backslash \\ \quad O \ \ H \\ \quad / \\ \quad AzO_2 \end{array} \text{ donnerait } CH_3 . CO . \begin{array}{l} Az = \overset{\overset{O}{//}}{Az} - OH \\ \quad / \ \backslash \\ \quad O \ \ CH_3 \\ \quad / \\ \quad AzO_2 \end{array}$$

se dédoublant en $CH_3 . COOH + AzO_3CH_3 + Az_2O$

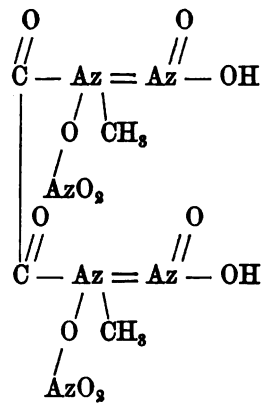
$$CH_3 . CO . \begin{array}{l} Az\,(CH_3)_2 \\ \quad / \ \backslash \\ \quad O \ \ H \\ \quad / \\ \quad AzO_2 \end{array} \text{ donnerait } CH_3 . CO . \begin{array}{l} Az(CH_3)_2 \\ \quad / \ \backslash \\ \quad O \ \ AzO_2 \\ \quad / \\ \quad AzO_2 \end{array}$$

se décomposant par l'eau en

$$CH_3 . COOH + AzO_3H + (CH_3)_2\,Az . AzO_2.$$

Il y a des observations que j'ai faites pendant le cours de mes recherches, qui semblent militer en faveur d'une telle supposition. P. e. lorsqu'on dissout la diméthyloxamide dans l'acide azotique réel et qu'on garde la solution, elle dégage après quelque temps du protoxyde d'azote [1]; mais en dissolvant la dinitrodiméthyloxamide dans l'acide azotique réel on n'en obtient rien, même après un longtemps. En outre quand on verse une solution de diméthyloxamide dans l'acide azotique réel, immédiatement après sa préparation, dans l'eau il arrive souvent que cela dure quelques secondes avant que le précipité du corps nitré apparaît. Ces observations s'expliqueraient s'il se formait d'abord le corps

1) Ce Rec. IV, p. 197.



se dédoublant en présence de l'acide azotique en protoxyde d'azote, azotate de méthyle, acide carbonique, oxyde de carbone et eau ou acide oxalique; mais se décomposant lorsqu'on le verse dans l'eau en acide azotique et dinitro-diméthyloxamide.

Cependant ni l'une ni l'autre des suppositions que je viens de citer me semblent pouvoir expliquer la réaction dans tous les cas déjà connus.

Il résulte des recherches de M. VAN ROMBURGH autant que des miennes encore un fait capital, qu'il ne faut point perdre de vue, c'est à dire la grande influence qu'exerce souvent le résidu de l'acide, dont on a l'amide, sur le résultat de la réaction. Il est vrai que les amides elles mêmes, autant qu'elles ont été examinées, sont toutes décomposées [1]) par l'acide azotique réel et de la même manière; c'est à dire qu'elles produisent Az_2O et l'acide auquel elles correspondent, seulement l'une un peu plus facilement que l'autre.

Mais quant aux mono- et diméthylamides on peut déjà distinguer quatre cas différents de l'influence exercée par le résidu acide.

I. Où elles ne subissent aucun changement; ce qui a

---

1) Il n'y a que la picramide qui fait exception; selon des expériences inédites de M. VAN ROMBURGH.

lieu avec celles de l'acide benzoïque ou nitrobenzoïque [1]).

II. Où la monométhylamide est décomposée en Az_2O, CH_3AzO_3 et acide; la diméthylamide en nitrodiméthylamine et acide. Exemples: les méthylamides des acides acétique [2]), succinique, diméthylmalonique [3]) etc.

III. Où la monométhylamide donne un dérivé nitré, tandis que la diméthylamide fournit la nitrodiméthylamine. Exemples: les méthylamides des acides phényl- [4]) et éthylsulfoniques [5]) et celles de l'acide sulfurique lui-même [6]); probablement aussi celles de l'acide oxalique [7]) etc.

IV. Où la monométhylamide donne un dérivé nitré et où la diméthylamide subit une oxydation d'un des groupes méthyle, en produisant le même dérivé nitré que fournit la monométhylamide. Exemples: les méthylamides de l'acide picrique [8]), celles des dinitrocrésol ortho- et para- et du trinitrométacrésol [9]).

Il y a encore plus; déjà on a des indices que les alkyles liés à l'azote exercent aussi quelquefois une influence sur la marche de la réaction, car on a trouvé des différences entre la réaction sur les méthyl- et celle sur les éthylamides. Je citerai comme exemples les diéthylamides des acides phényl- [10]) et éthylsulfonique [11]) qui donnent les mêmes dérivés nitrés que les monoéthylamides $C_6H_5.SO_3.Az.C_2H_5.AzO_2$ et $C_2H_5.SO_3.Az.C_2H_5.AzO_2$, avec oxydation d'un groupe éthyle. Cependant il paraît qu'on pourra produire ici à volonté

---

1) Ce Rec. IV, p. 384. VAN ROMBURGH.
2) Ce Rec. II, p. 340. FRANCHIMONT.
3) Ce Rec. IV, p. 201 et suiv. FRANCHIMONT.
4) Ce Rec. III, p. 7. VAN ROMBURGH.
5) Ce Rec. V, p. 274. FRANCHIMONT et KLOBBIE.
6) Ce Rec. III, p. 417. FRANCHIMONT.
7) Ce Rec. IV, p. 195. FRANCHIMONT.
8) Ce Rec. II, p. 108. VAN ROMBURGH.
9) Ce Rec. III, p. 392 et suiv. VAN ROMBURGH.
10) Ce Rec. III, p. 7. VAN ROMBURGH.
11) Ce Rec. V, p. 274. FRANCHIMONT et KLOBBIE.

l'autre réaction, analogue à celle avec les diméthylamides, c'est à dire la formation de la nitrodiéthylamine [1]), en opérant à très basse température.

Il paraît donc nécessaire avant de pouvoir donner une explication de tous les cas, de multiplier autant que possible les exemples de l'influence, exercée par les différents groupes, soit résidus d'acide soit alkyles, sur la marche de la réaction. C'est dans ce but qu'ont été entreprises quelques recherches, qui seront publiées bientôt.

Il semble que la basicité des amides (la plus ou moins grande faculté de se combiner aux acides) qui elle même dépend autant du résidu de l'acide que de l'alkyle, joue un grand rôle dans ces réactions.

Leide, Avril 1887.

---

1) La nitrodiéthylamine, que peut-être M. VAN ROMBURGH a déjà eue entre les mains (Ce Rec. III, p. 13), a été préparée par moi avec la diéthylurée non symétrique. Elle constitue un liquide à peu près incolore, d'odeur très faible, bouillant sous une pression de 757 m.m. à 206°.5, le mercure du thermomètre entièrement plongé dans les vapeurs. L'analyse élémentaire, exécutée par M. KLOBBIE, a fourni les résultats suivants:

0.2331 gr. donnèrent 0.1779 gr. H_2O et 0.3461 gr. CO_2.
0.2724 „ „ 56.7 c.c. d'Az à 14° sous une pression de 745 m.m.

Donc	Trouvé:		Calculé:
	40.49	C	40.68
	8.48	H	8.47
	24.—	Az	23.72

Sur l'acide β-β-méthyléthylpropionique et sur la formule de l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de Camomille romaine.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Dans ma communication sur l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de Camomille romaine (Ce Rec., T. V, p. 219) j'ai décrit l'acide caproïque qui en dérive. La comparaison des propriétés de cet acide dextrogyre avec celles des acides caproïques connus, a fait voir qu'il en diffère et je lui ai attribué par exclusion la formule $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,COOH$. Les expériences dont la description va suivre ont montré que mes conclusions ont été justes.

Comme un acide de cette composition n'est pas encore connu à l'état pur [1]) je l'ai préparé au moyen de l'acide butylmalonique secondaire. Dans ce but j'ai fait réagir l'iodure de butyle secondaire sur l'éther malonique sodé. J'ai obtenu cet iodure au moyen de l'alcool correspondant [2]);

---

1) M. WÜRTZ (Ann. de Chimie et de Phys. [3], T. 51, p. 358) en traitant l'iodure d'amyle actif a obtenu un acide caproïque lévogyre contenant très-probablement une quantité de l'acide indiqué ci-dessus. Ce savant n'indique que le point d'ébullition (198°).

2) Cet alcool provenait de la maison KAHLBAUM; je l'ai distillé et j'en a employé la fraction 96°—101°.

l'iode est dissous dans l'alcool puis on introduit de petits morceaux de phosphore en ayant soin d'agiter et de refroidir à l'eau. L'iodure formé est distillé dans un bain d'huile. Le rendement est très satisfaisant et le produit obtenu présente tous les caractères indiqués pour ce corps.

La réaction de cet iodure sur l'éther malonique sodé est loin d'être vive; quoique j'ai employé dans une expérience environ 100 grammes d'éther malonique. Il faut chauffer au bain marie tandis qu'il se dégage pendant plusieurs heures un gaz, doué d'une odeur caractéristique, brûlant avec une flamme très-vive, étant probablement du butylène. Il est absorbé par le brome humide en donnant un liquide incolore qui contient de l'acide bromhydrique, dont la formation s'explique par une substitution d'hydrogène par le brome, sous l'influence de la lumière ou des traces d'iode mises en liberté de l'iodure de butyle entrainé par le gaz. Le bromure obtenu est lavé avec une solution diluée de potasse, séché avec du carbonate de potassium, et soumis à la distillation.

La plus grande partie bouillait à 160° environ, on obtient un liquide légèrement coloré par des traces d'iode, il se dégage du gaz bromhydrique et il faut élever la température jusqu'à 230° pour maintenir le liquide en ébullition. Une distillation fractionnée donna comme produit principal un liquide bouillant de 158°—160° (thermomètre dans les vapeurs, pression barométrique 765 m.m.). Il semble donc être identique au bromure de butylène de M. Würtz. Une détermination de la densité de vapeur selon M. V. Meijer, à 185° a donné le résultat suivant:

0.1143 donnèrent 12 c.c. d'air humide à 14°. Press. barom. 774.5.

Donc:

Trouvé	Théorie pour $C_4H_8Br_2$
7.7	7.5

La longue durée de la réaction et la formation de buty-

lène en quantité considérable est d'accord avec les résultats de M. J. Wislicenus, publiés dans son intéressant mémoire sur „die Schätzung von Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten" [1]).

La réaction terminée, je séparai l'alcool par distillation sous une faible pression. Le principal produit, purifié par une distillation répétée, fut un liquide bouillant de 233° —234°. L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants:

0.2332 gr. ont donné 0.1967 gr. H_2O et 0.5225 gr. CO_2.

Donc:

Trouvé		Théorie pour $C_{11}H_{20}O_4$.
61.1	C	61.1
9.37	H	9.26

Le butylmalonate secondaire d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable. Son point d'ébullition (therm. dans la vapeur) est de 233°—234° (press. bar. 774 m.m. corr.). Le poids spécifique déterminé avec la balance de Westphal est de 0.988 à 15°.

En ajoutant une solution aqueuse de potasse concentrée à l'éther obtenu, la masse se prend en bouillie, qui disparaît bientôt, tandis que le liquide entre en ébullition. Pour terminer la réaction j'ai chauffé pendant quelques heures au bain-marie. Après avoir chassé l'alcool, le sel de potassium obtenu est décomposé par l'acide chlorhydrique. Le liquide est épuisé par l'éther.

L'acide butylmalonique secondaire obtenu, pressé entre des papiers et cristallisé dans la benzine se présente sous la forme de cristaux transparents, assez compacts.

---

1) Ann. d. Chemie, T. 212, p. 239.

Dans les conditions où j'ai opéré, ils ne contiennent pas de benzine. Exposés à l'air humide ils deviennent opaques. Le point de fusion est à 76°.

L'analyse élémentaire a fourni le résultat suivant:

0.2452 gr. ont donné 0.1674 gr. H_2O et 0.4708 gr. CO_2.

Donc:

Trouvé		Théorie
7.58	H	7.5
52.37	C	52.5

Cet acide se dissout facilement dans l'eau, dans l'éther, dans l'alcool et dans la benzine bouillante.

Une solution du sel d'ammoniaque donne avec le chlorure de calcium un précipité presque insoluble, même dans l'eau chaude.

Le sel d'argent forme un précipité blanc. Le dosage d'argent a donné le résultat suivant:

0.2864 gr. donnèrent 0.1654 gr. Ag.

Donc:

Trouvé		Théorie
57.75	Ag	57.76

L'acide β-β-méthyléthylpropionique s'obtient en chauffant cet acide malonique substitué. Le dégagement d'acide carbonique est déjà visible à 125° et en élevant la température jusqu'à 200° on obtient dans le récipient un acide incolore exhalant une odeur qui rappelle beaucoup celle de l'acide caproïque, dérivant de l'alcool hexylique de l'essence de Camomille romaine.

Le point d'ébullition de l'acide obtenu est à 196°—198° therm. dans les vapeurs, (press. bar. 762 m.m. corr.). Le poids spécifique à 15° était de 0.930 [1]).

---

1) Le point d'ébull. de l'acide caproïque de l'ess. de Camom. romaine déterminé dans le même appareil et avec le même thermomètre était de 196°—198° (sous la même press. bar.). Le poids spécifique à 15° 0.930. (Recueil, T. V, p. 222).

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0.2318 gr. ont fourni 0.2149 gr. H_2O et 0.5256 gr. CO_2.

Donc:

Trouvé		Théorie
61.84	C	62.07
10.37	H	10.34

La densité de vapeur a été déterminée selon la méthode de M. V. Meyer dans les vapeurs du naphtol α.

50.6 mgr. donn. 10.5 cc. d'air humide à 18°, press. bar. 774.5 corr.

Donc:

Trouvé	Théorie
3.99	4.03

Examiné au polarimètre dans un tube de 200 m.m. de longueur l'acide se montre complètement inactif.

Le sel d'argent préparé par double décomposition forme un précipité blanc, qui cristallisé dans l'eau bouillante [1]) se dépose de la solution en petites aiguilles recourbées, ressemblant beaucoup au sel d'argent de l'acide caproïque dextrogyre, seulement elles sont un peu plus petites.

0.0512 gr.	ont donné		0.0248 gr.	Ag.
0.2708 „	(d'une autre prép.)		0.1313 „	„

Donc:

	Trouvé		Théorie
I.	48.4	Ag	48.43
II.	48.48		

1) L'eau ne l'humecte que difficilement, en versant quelques gouttes d'alcool sur le sel la dissolution s'active.

Le sel de calcium, obtenu par saturation de l'acide avec le carbonate de calcium, se dépose par l'évaporation de sa solution à chaud sous la forme d'une masse amorphe qui se dissout de nouveau à froid. Par l'évaporation spontanée on obtient des aiguilles groupées en faisceaux ou des prismes transparents, se ternissant à l'air sec. Pressés entre des papiers doubles les cristaux contiennent 3 mol. d'eau.

0.7521 gr. placés dans un exsiccateur où ils perdent la plus grande partie de l'eau et puis chauffés à 100° ont perdu 0.1247 gr.

Trouvé		Théorie pour $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$
16.58	H_2O	16.5.

Le sel de calcium de l'acide caproïque dextrogyre contient aussi trois molécules d'eau et se présente sous la forme d'aiguilles groupées en faisceaux.

La β-β-méthyléthylpropionamide a été préparée selon la méthode de M. Hofmann. Cristallisée dans l'eau elle se dépose sous forme de longues aiguilles transparentes. Le point de fusion est à 124°. En la chauffant elle se sublime très-facilement sans que son point de fusion soit altéré.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant:

0.1868 gr. ont fourni 19.7 c.c. d'Az à 15° press. bar. 763.5 m.m. à 10°.

Donc:

Trouvé		Théorie pour $C_6H_{13}OAz$
12.3	Az	12.18

Cette amide se dissout dans l'eau chaude, dans l'alcool, dans l'éther et dans la benzine bouillante.

Elle ressemble beaucoup à la capronamide dérivant de l'acide caproïque dextrogyre dont le point de fusion est également à 124° et qui se sublime très-facilement.

Je crois pouvoir conclure des expériences décrites que l'acide β-β-méthyléthylpropionique a la même formule que l'acide caproïque dérivant de l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de Camomille romaine. Il n'en diffère que par son pouvoir rotatoire. Cet alcool aura donc la formule d'un alcool β-β-méthyléthylpropylique $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2CH_2OH$.

Leide, Avril 1887.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

EXTRAITS.

Nouvelle méthode de séparation des alcaloïdes de l'opium

PAR P. C. PLUGGE [1]).

L'auteur a trouvé qu'on peut séparer un mélange de narcotine et de papavérine par le ferricyanure de potassium; parce qu'une solution contenant moins que 0.25 % de narcotine n'est plus précipitée par ce réactif, tandis que des solutions de papavérine contenant 1 : 4000 sont encore précipitées. Ce précipité jaune est un hydroferricyanure de papavérine parce que 0.7365 gr. séchés à 100° fournirent 0.046 gr. Fe_2O_3. En décomposant l'hydroferricyanure par une faible solution de soude caustique ou d'ammoniaque on obtient la papavérine pure.

Pour séparer la codéine d'avec la morphine M. PLUGGE emploie le rhodanure de potassium; parce que ses recherches lui avaient appris qu'une solution même de 4 % de morphine n'est pas précipitée par ce réactif, tandis que des solutions de codéine ne renfermant que 1 : 600 sont encore précipitées à la longue.

1) Nieuw tijdschrift voor de pharmacie in Nederland. 1887.

L'auteur recommande la méthode suivante pour la séparation des six alcaloïdes: narcotine, papavérine, narcéine, thébaïne, codéine et morphine. Par elle il a réussi avec 70 c.c. d'une solution contenant 0.05 gr. de chaque alcaloïde, à séparer tous les alcaloïdes à l'état pur, de sorte qu'il put les reconnaître par leurs réactions chimiques et physiologiques.

La solution des chlorhydrates des alcaloïdes, qui doit pas contenir plus que $^1/_6$ pour cent de narcéine [1]) est additionnée d'une quantité suffisante [2]) d'une forte solution d'acétate de sodium et abandonnée à elle même pendant au moins 24 heures. On filtre alors et on lave le précipité avec un peu d'eau. Ce précipité se compose de narcotine et de papavérine pures, qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique et qu'on dilue avec de l'eau jusqu'à ce que la solution contienne moins que 1 : 400 de narcotine. On précipite la papavérine par le ferricyanure de potassium et après 24 heures on filtre, on lave et on ajoute de l'ammoniaque au liquide filtré, qui dépose alors la narcotine pure. La papavérine est mise en liberté de son hydroferricyanure, comme il a été dit plus haut.

Le liquide dont on a séparé la narcotine et la papavérine est évaporé au bain-marie jusqu'à un petit volume et abandonné au repos pendant 24 heures. La narcéine pure s'est déposée alors; on filtre et on lave avec un peu d'eau.

Le liquide qui contient encore la thébaïne, la codéine et la morphine et des traces de narcéine est additionné d'une quantité suffisante? d'nne solution de salicylate de sodium. Après 24 heures on filtre pour séparer le salicylate de thébaïne qui s'est déposé. Ce salicylate est décomposé par l'ammoniaque pour obtenir la thébaïne pure.

---

1) Puisque d'une solution plus forte la narcéine est précipitée par l'acétate de sodium.

2) Il paraît que l'auteur a employé une solution de 5 % et qu'il en a ajouté la moitié du volume.

Au liquide filtré contenant la codéine et la morphine on ajoute de l'acide chlorhydrique, on filtre de nouveau pour séparer l'acide salicylique et on épuise la solution par le chloroforme pour enlever les dernières traces d'acide salicylique, de narcéine et de thébaïne. Après avoir chauffé doucement pour débarrasser le liquide du chloroforme, on le neutralise prudemment, on ajoute une solution de rhodanure de potassium et on laisse en repos pendant 24 heures. Le précipité qui s'est formé consiste en rhodanure de codéine; on filtre et on précipite enfin la morphine par un léger excès d'ammoniaque.

M. Plugge croit que dans plusieurs cas cette méthode peut servir aussi à doser les alcaloïdes; cependant les résultats de ses expériences démontrent que ce dosage n'est que très approximatif, lui-même ayant prouvé par des recherches antérieures que la quantité des précipités dépend entr'autres du degré de concentration des liquides, de la quantité d'eau employée dans les lavages etc., etc.

A. P. N. F.

Sur la vitesse de saponification

PAR M. L. TH. REICHER.

TROISIÈME MÉMOIRE [1]).

Dans un mémoire, qui a paru récemment [2]), M. Urech a émis l'opinion, que quand deux corps A et B agissent l'un

1) Annales de Liebig, T. 238. p. 276 et suiv.
2) Ber. der Deutschen Chem. Ges. T. 18. p. 94.

sur l'autre la vitesse de réaction est modifiée d'une manière différente par un excès du corps A et par un excès équivalent du corps B.

M. LANDOLT [1]), dans ses recherches sur la durée de la réaction réciproque de l'acide iodique et de l'acide sulfureux, arrive à la même conclusion, et a établi une équation qui exprime la vitesse de réaction des corps nommés, et différant de la formule

$$-\frac{dc}{dt} = k\,C\,C_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

employée par M. REICHER; il y a introduit hormis les concentrations un certain coefficient exponentiel dont la signification découle des résultats d'un travail récent de M. VAN 'T HOFF [2]).

Le mémoire de M. REICHER a pour but de contrôler par l'expérience le principe adopté par les chimistes nommés; à cet effet il a poursuivi ses recherches sur la vitesse de saponification de l'éther acétique par la soude et étudié l'effet qu'exerce sur la marche du phénomène, un excès des deux corps entrant en réaction réciproque.

PREMIÈRE SÉRIE.

Quand il s'agissait d'étudier l'effet d'un excès de soude sur la vitesse de réaction, l'auteur se servit du même appareil qu'il avait employé dans ses expériences antérieures [3]) et suivit la même méthode de recherche qu'auparavant.

---

1) Ber. der Deutschen chem. Ges. T. 19, p. 1317.

2) L'équilibre chimique dans les système gazeux ou dissous à l'état dilué. Archives Neerlandaises. T. 20.

3) Ce Recueil V. 298.

Quand au contraire il avait pour but de déterminer l'influence d'un excès d'éther composé, il fallait apporter quelques modifications dans la manière d'agir à cause de la volatilité de la substance nommée.

Après avoir transporté, comme dans les expériences antérieures, à quatre époques différentes 100 c.c. de la solution mélangée d'éther acétique et de soude dans un excès d'acide sulfurique titré, on soutira encore deux fois une quantité de 100 c.c. de la liqueur pour la soumettre à l'action d'une quantité connue de solution alcaline titrée et de telle manière qu'on évitait autant que possible l'évaporation de l'éther et l'absorption de l'acide carbonique par l'alcali.

A cet effet l'auteur se servit de flacons portant un bouchon en caoutchouc à deux trous dont l'un laissait passer un tube à chaux sodée et l'autre un tube allant au fond du flacon et élargi au sommet, afin de pouvoir y adapter un bouchon troué en caoutchouc.

Après avoir introduit de l'air dans le flacon à travers le tube à chaux sodée on fit passer l'extrémité d'une burette contenant une solution titrée de soude caustique par le bouchon, qui fermait le second tube. En ouvrant le robinet de la burette on laissa couler dans le flacon un volume connu de la solution alcaline, plus que suffisant pour la décomposition totale de l'éther composé. Puis on introduisit par le tube abducteur K (de l'appareil décrit l. c.) 100 c.c. du mélange dans le flacon, on le ferma et on l'abandonna au repos pendant un espace d'au moins 24 heures pour que la saponification fût complète. Après ce laps de temps on ajouta à la liqueur un excès connu d'acide sulfurique titré et enfin on détermina le titre de la liqueur acide en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

On arrive par là à connaître l'excès d'éther acétique, contenu dans le liquide soutiré exprimé en centimètres cube d'une liqueur alcaline titrée et on déduisit par le calcul la valeur de la constante de vitesse K.

Remarquons à ce sujet que l'équation donnée auparavant [1])

$$k = \frac{2.3025 \times 100}{T_\infty N t} \log. \frac{T_n (T_a - T_\infty)}{T_a (T_n - T_\infty)}$$

d'où l'on peut déduire k, quand on a employé un excès de soude, prend la forme

$$k = \frac{2.3025 \times 100}{T_\infty N t} \log. \frac{T_a (T_n + T_\infty)}{T_a (T_n + T_\infty)}$$

quand il s'agit d'expériences, où l'on a employé un excès d'éther composé.

Les lettres ont du reste la même signification qu'on leur a donnée auparavant.

Voici maintenant le résultat des expériences:

a. Expériences avec un excès de soude.

N°.	100 t.	$T\left(N = \frac{1}{24.34}\right)$		k.	Temp.
1	0	94.58		—	14°.4
2	202	86.94		3.09	14°.4
3	609	76.80		3.12	14°.4
4	910	72.15		3.10	14°.4
5	24 heures	57.80	Moyenne	—	—
6	24 heures	57.69	57.75	—	—
1	0	89.92		—	14°.45
2	335	79.12		3.06	14°.4
3	660.5	72.47		3.03	14°.35
4	913.5	68.50		3.09	14°.4
5	24 heures	53.75	Moyenne	—	—
6	24 heures	53.70	53.74	—	—

Moyenne k = 3.082

1) Ce Recueil, IV, 302.

b. Expériences avec un excès d'éther acétique.

N°.	100 t.	$T\left(N=\frac{1}{24.34}\right)$		k.	Temp.
1	0	29.54		—	14°.4
2	278	22.73		2.67	14°.4
3	565.5	17.57		2.70	14°.4
4	869.5	13.41		2.76	14°.4
5	24 heures	59.11	Moyenne	—	—
6	24 heures	60.56	59.84	—	—
1	0	34.09		—	14°.35
2	286	24.38		3.08	14°.35
3	606	17.64		3.00	14°.3
4	910.5	13.21		2.97	14°.3
5	24 heures	63.62	Moyenne	—	—
6	24 heures	64.60	64.15	—	—
1	0	31.81		—	14°.45
2	273.5	24.26		2.74	14°.4
3	470	20.16		2.76	14°.4
4	669.5	16.77		2.79	14°.4
5	24 heures	60.04	Moyenne	—	—
6	24 heures	60.24	60.14	—	—
1	0	41.77		—	14°.4
2	241	34.75		2.92	14°.4
3	460	29.85		2.92	14°.4
4	730	25.11		2.93	14°.4
5	24 heures	25.31	Moyenne	—	—
6	24 heures	25.75	25.53	—	—

Moyenne k = 2.853

Un coup d'oeil sur le tableau donné nous convaincra que les résultats des expériences faites avec un excès de soude, s'accordent parfaitement, mais qu'il y a des différences assez sensibles entre ceux des expériences, où l'auteur employa de l'éther acétique en excès. On observera de même

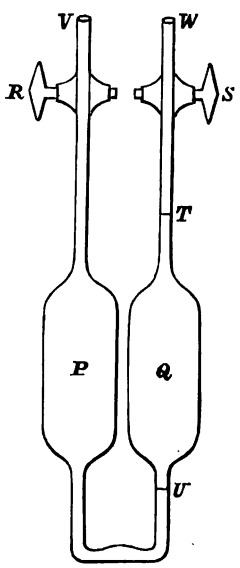
une différence entre les moyennes des deux séries d'expériences.

L'auteur attribue ces discordances à la perte par l'évaporation d'une certaine quantité de l'éther, qui nécessairement rend incertaine la détermination du titrage final de la liqueur.

C'est pourquoi dans une seconde série d'expériences il se servit d'un appareil, qui permît d'éviter la source d'erreurs que nous venons de signaler.

SECONDE SÉRIE.

L'appareil employé dans la seconde série d'expériences est construit en verre; il consiste en deux réservoirs P et Q qui communiquent entre eux par un tube à paroi assez forte et qui peuvent être fermés par deux robinets R et S.



Après avoir tracé deux points de repère en T et U, on détermina le volume de la partie de l'appareil située entre R et la marque U et puis celui de la partie située entre les deux points de repère T et U. On trouva pour le premier 125.7 c.c. et pour le second 100.2 c.c.

Pour la détermination du titrage final on introduisit par le tube V autant de solution de soude caustique titrée que l'appareil en fût rempli de R jusqu'en U. On nettoya le tube V R et on le remplit de mercure; puis on fit couler par S une quantité de ce métal telle qu'en tout le volume du mercure employé fût de 10 c.c.

Alors on relia le bout du tube V au moyen d'un tube en caoutchouc très court au tube abducteur R de l'appareil A [1]); en introduisant avec précaution du mercure par l'entonnoir dans l'appareil à mélanger, on fit entrer la liqueur contenant de la soude et de l'éther acétique si lentement qu'elle formait une couche distincte et visible au-dessus de la liqueur alcaline. Quand l'appareil fut rempli de liquide jusqu'en T, on ferma les robinets et on fit le mélange en chassant le mercure environ 100 fois d'un des réservoirs dans l'autre. Puis on abandonna l'appareil au repos pendant 24 heures et l'on procéda enfin à la détermination du titre.

A cet effet on introduisit par S un peu de mercure et on attacha à V un tube abducteur puis on relia W avec un gazomètre rempli d'air, on chassa la liqueur jusqu'à ce que son niveau eût atteint le point de repère T, puis on fit couler 100.2 c.c. dans une quantité d'acide sulfurique titré en excès. Enfin on détermina le titre de la liqueur acide restante.

Pour soutirer une seconde quantité de 100.2 c.c. de liquide, on introduisit par W autant de mercure que le niveau monta jusqu'en T en on répéta la même opération qu'auparavant.

Voici maintenant les résultats des expériences obtenus par l'emploi de l'appareil décrit.

a. Expériences avec un excès de soude.

N°.	100 t.	$T\left(N = \frac{1}{24.07}\right)$	k.	Temp.
1	0	62·09	—	15°.85
2	374	54.33	3.47	15°.8
3	628.5	50.60	3.48	15°.8
4	1048	46.28	3.43	15°.8
5	1359.5	43.87	3.44	15°.8
6	24 heures	33.06	—	—

1) Voyez: les expériences antérieures l. c.

N°.	100 t.	$T\left(N=\frac{1}{24.07}\right)$	k.	Temp.
1	0	56.38	—	15°.8
2	392.5	48.66	3.35	15°.8
3	669	44.67	3.42	15°.8
4	1010	41.13	3.39	15°.8
5	1264.5	38.79	3.46	15°.8
6	24 heures	25.24	—	—
1	0	61.49	—	15°.85
2	239	56.09	3.56	15°.85
3	481.5	52.10	3.49	15°.85
4	711.5	49.19	3.45	15°.8
5	954	46.70	3.43	15°.8
6	24 heures	32.65	—	—
1	0	64.14	—	15°.8
2	249	59.06	3.51	15°.85
3	491.5	55.30	3.53	15°.85
4	723.5	52.68	3.48	15°.8
5	956	50.33	3.52	15°.8
6	24 heures	38.69	—	—
		Moyen	k = 3.463	

b. Expériences avec un excès d'éther acétique.

N°.	100 t.	$T\left(N=\frac{1}{24.07}\right)$		k.	Temp.
1	0	23.09		—	15°.8
2	909	9.89		3.49	15°.8
3	1217.5	7.68		3 45	15°.8
4	24 heures	50.70	Moyenne	—	—
5	24 heures	50.20	50.45	—	—
		$N=\frac{1}{23.485}$			
1	0	35.09		—	15°.8
2	328.5	30.42		3.50	15°.8
3	644.5	27.10		3.45	15°.8
4	946.5	24.61		3.42	15°.8
5	24 heures	3.81	Moyenne	—	—
6	24 heures	3.07	3.44	—	—

N°.	100 t.	$T\left(N = \frac{1}{23.485}\right)$		k.	Temp.
1	0	39.10		—	15°.85
2	342	28.85		3.46	15°.85
3	669.5	22.39		3.47	15°.85
4	888	19.25		3.45	15°.85
5	1103	16.77		3.44	15°.85
6	24 heures	26.96	Moyenne	—	—
7	24 heures	26.69	25.83	—	—
1	0	41.76		—	15°.8
2	257.5	33.53		3.45	15°.8
3	502.5	27.87		3.46	15°.8
4	735	23.79		3.45	15°.8
5	957	20.83		3.41	15°.8
6	24 heures	20.58	Moyenne	—	—
7	24 heures	20.70	20.64	—	—
1	0	38.94		—	15°.8
2	252	31.32		3.47	15°.8
3	504	25.92		3.43	15°.8
4	834	20.74		3.41	15°.8
5	1071.5	17.85		3.42	15°.8
6	24 heures	23.59	Moyenne	—	—
7	24 heures	23.71	23.65	—	—
1	0	36.28		—	15°.8
2	261.5	28.49		3.45	15°.8
3	556	22.43		3.43	15°.8
4	832	18.36		3.40	15°.8
5	1105	15.17		3.42	15°.8
6	24 heures	30.71	Moyenne	—	—
7	24 heures	30.78	30.75	—	—

Moyenne k = 3.444

CONCLUSIONS.

Il découle des résultats obtenus par M. Reicher que, contrairement à l'assertion de M. Urech, l'effet d'un excès de base et d'éther composé, agissant par quantités équivalentes, est le même dans le phénomène de saponification, et que, comme l'exige la formule:

$$-\frac{dC}{dt} = k\,CC_1$$

dans les conditions de dilution convenable, la quantité d'éther décomposée dans un temps donné est proportionnelle au nombre des molécules de chacune des deux substances réagissantes.

On arrive de même à la conclusion qu'il n'y a pas lieu d'introduire dans la formule représentant la marche du phénomène, l'exponent i. En effet i représente l'abaissement du point de congélation moléculaire, divisé par 18.5. La valeur en a été déterminée pour la soude et l'éther acétique et on a trouvé les nombres 2 et 1.

La formule de décomposition devrait donc prendre la forme :

$$-\frac{dC}{dt} = k\,CC_1^2$$

d'où l'on tirerait la conclusion que le coefficient de la vitesse de réaction est inversement proportionnel à la concentration de la soude.

Il est vrai que M. Landolt a supposé que l'influence de l'exponent i ne se ferait sentir que quand les substances réagissantes seraient dans un état très avancé de dilution. Mais M. Reicher observe à ce sujet que cette condition a été remplie dans ses expériences et qu'il a même quelques fois opéré avec des substances plus diluées que celles de M. Landolt.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'uréthane et quelques-uns de ses dérivés,

PAR E. MULDER.

L'étude du produit résultant de la réaction du bromure de cyanogène sur l'éthylate de soude, sous l'influence de la potasse [1]), exigeait la connaissance de la manière dont se comporte l'uréthane envers la potasse en solution alcoolique à la température ordinaire. M. ARTH [2]) avait obtenu, en chauffant, (au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure d'ébullition) de l'isocyanate de potasse (en lamelles brillantes et dures), dont la formation peut s'interprêter selon ce chimiste par l'équation suivante:

$$AzH_2 - CO - OC_2H_5 + KOH = AzK = CO + C_2H_5 - OH + H_2O \quad (A)$$

qui ne saurait être qu'une équation sommaire.

M. DRECHSEL [3]) de son côté avait obtenu de l'isocyanate

1) Recueil V, 105.

2) Bull. soc. chim. de Paris **41**, 334; Compt. rend. T. **102**, p. 977.

3) J. f. pr. Ch. N. F. Bd. **16**, 197.

de potasse en chauffant du carbamate de potasse, réaction exprimée par l'équation:

$$AzH_2 - CO - OK = AzK = CO + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

Avant ce chimiste M. Basaroff [1]) avait déjà démontré la même réaction pour le carbamate d'ammoniaque en le chauffant; l'isocyanate d'ammoniaque $AzAzH_4 = CO$ formé se transformait pourtant en urée.

Il suit des deux équations A et B, que l'uréthane avec de la potasse en solution alcoolique pourrait donner (en chauffant) d'abord du carbamate et ensuite de l'isocyanate de potasse selon les équations:

$$\begin{aligned} &a.\ AzH_2\text{–}CO\text{–}OC_2H_5 + KOH = AzH_2\text{–}CO\text{–}OK + C_2H_5\text{–}OH \\ &b.\ AzH_2 - CO - OK = KAz = CO + H_2O. \end{aligned} \quad (I)$$

Tout ce qui concerne les carbamates étant d'une grande importance tant, quant à la chimie pure que pour la chimie physiologique, on a tâché d'étudier cette réaction avec quelque soin. Afin de faire connaître la réaction chimique de l'uréthane et de la potasse en solution alcoolique à la température ordinaire, on prenait l'uréthane et la potasse en proportion (presque) équimoléculaire. Dans une expérience p. e. on mêlait une solution de 4 gr. d'uréthane et 8 c.c. d'alcool abs. (ordinaire) avec celle de 2.535 gr. de (contenant pourtant un peu d'eau) et 26 c.c. d'alcool (la dernière solution fut filtrée sur de la laine de verre) dans un tube de verre, scellé après. La réaction exige ordinairement quelques heures avant de se manifester d'une manière notable, et plusieurs jours pour s'accomplir. Les cristaux premièrement d'une forme confuse, ne tardent pas à s'agrandir avec le temps en formant en partie des prismes relativement grands et d'un bel éclat (on n'avait jamais rencontré l'isocyanate de potasse dans des cristaux d'une telle dimension). La masse cristalline fut lavée à l'alcool et placée ensuite dans un exsiccateur.

---

1) J. f. pr. Ch. N. F. Bd. 1, 285.

I. Une quantité de 1.0317 gr. de matière (non recristallisée avec intention) donnait 0.5831 gr. de bioxyde de carbone et 0.0425 gr. d'eau.

II. D'un autre produit 0.4026 gr. rendait 55 c.c. d'azote à 5°.7 et 771.75 mm. bar. (corr.).

Calculé sur 100 p. ceci correspond à:

	I.	II.	KAzCO exige:	$AzH_2.CO.OK$ exige:
carbone	15.4	—	14.8	12.0
hydrogène	0.4	—	0.0	2.0
azote	—	16.9	17.3	14.1

Les cristaux conservent leur éclat sous l'exsiccateur; la composition ne serait donc pas changée. La combinaison est insoluble dans l'alcool et se caractérise, aussi par d'autres propriétés, comme étant de l'isocyanate de potasse. C'est ainsi qu'une petite quantité de cette matière placée sur un verre de montre et de même de l'isocyanate de potasse, tous deux, exposés à l'air humide dans les mêmes circonstances, deviennent déliquescents dans le même temps.

Comme on le fit déjà observer, rien ne laisse supposer, que le corps primitif se soit décomposé sous l'exsiccateur, l'éclat des cristaux restait invariable; par conséquent il n'y aura pas formation d'abord de carbamate de potasse, changé sous l'exsiccateur en isocyanate de potasse par suite d'une élimination d'eau. Aussi n'a-t-on pas vu changer la forme cristalline dans le tube scellé (il suit de la méthode suivie par M. Drechsel pour la préparation du carbamate de potasse, que ce sel est sensiblement insoluble dans l'alcool). On pourrait supposer en tout cas, qu'il se forme d'abord du carbamate de potasse se décomposant immédiatement en isocyanate de potasse et en eau, mais à présent rien ne justifie une telle supposition. Du reste on devrait admettre dans ce cas, que M. Drechsel a analysé de l'isocyanate au lieu de carbamate de potasse. Quant à l'analyse de ce dernier sel et de celui de soude, ce chimiste partant d'une quantité arbitraire a dosé ensemble par titrage la

quantité relative de potasse (ou de soude) et d'ammoniaque, formée par décomposition, et, après avoir chassé l'ammoniaque, encore dosé par titrage la quantité de potasse (ou de soude), mais n'en a fait ni analyse élémentaire, ni dosage d'azote, de sorte que le sel pourrait être aussi bien de l'isocyanate de potasse et du carbonate d'ammoniaque et de potasse ($AzH_4O . CO . OK$). Toutefois M. Drechsel a observé, qu'une solution du sel de soude se comporte envers le chlorure de calcium $CaCl_2$ comme le fait une solution de carbamate de chaux; et aussi ce chimiste semble-t-il avoir observé la même réaction avec le carbamate de potasse. Et comme on le sait, le cyanate de potasse et de soude se décomposent, comme celui de chaux, en solution aqueuse plus lentement en carbonates, que les carbamates de ces bases. On reviendra sur ce point plus loin. Il n'est pas seulement question de la formation ou non de carbamate de potasse, mais aussi de celle de cyanate normal, se transformant en isocyanate, ainsi que le font ressortir les équations suivantes:

$$\left.\begin{array}{l}
a.\ \underset{\underset{HH}{\wedge}}{Az} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OC_2H_5 + KOH = \underset{\underset{HH}{\wedge}}{Az} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OK + C_2H_5 . OH \\
b.\ \underset{\underset{HH}{\wedge}}{Az} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OK = Az \equiv C - OK + H_2O \\
c.\ Az \equiv C - OK = KAz = C = O \text{ (toutefois en donnant à l'isocyanate cette formule de structure, voir plus loin).}
\end{array}\right\} \text{(I)}$$

Il y a quelques années [1]), qu'on se donna bien de la peine, à faire connaître le cyanate normal de potasse, mais ce travail resta sans résultat positif. Plus tard on crut atteindre peut-être le but proposé en saponifiant du cyanate normal d'éthyle par de la potasse en solution alcoolique à la température ordinaire (voir plus loin), mais, comme on le faisait

1) Voir Recueil, I, 63.

observer, on dut en premier lieu étudier de quelle manière se comporte l'uréthane dans ces circonstances, ce corps pouvant faire partie du produit brut (formé par la réaction du bromure de cyanogène sur l'éthylate de soude). Quant pour les équations sous (I), on doit avouer, qu'elles ne traduisent pas nettement les faits connus, car on n'a pas rencontré de carbamate de potasse, et ce ne serait qu'une supposition que de faire naître du cyanate normal de potasse, et de laisser ce cyanate se transformer en isocyanate. On donnera aussi plus loin d'autres équations, plus en accord avec les faits connus et mentionnés plus tard; pour le moment on veut faire connaître le résultat de quelques expériences en relation avec le carbamate de potasse, et la manière dont se comporte l'ammoniaque envers l'uréthane en solution alcoolique à la température ordinaire.

L'uréthane envers l'ammoniaque. Le carbamate d'ammoniaque étant un sel assez stable en vase clos à la température ordinaire, on faisait réagir le gaz ammoniaque sur l'uréthane en solution alcoolique dans un tube scellé. On se souvient, que pour une conversion en urée [1]) on chauffe à environ 180°, le reste OC_2H_5 serait substitué alors par le reste AzH_2 (voir plus loin). Dans notre expérience il ne se formait pas de dépôt, par conséquent il n'y avait pas formation de carbamate ni d'isocyanate d'ammoniaque (tous deux presque insolubles dans l'alcool abs.). Après un mois de repos, la solution placée sous un exsiccateur ne donnait que de l'uréthane, qui par conséquent était restée intacte. Avec de l'alcool de 84 p. c. il n'y a pas formation non plus de carbamate ni d'isocyanate d'ammoniaque.

Le carbamate de potasse. Le sujet en question nous obligeait de prendre connaissance de cette combinaison. Afin de préparer ce sel, M. Drechsel [2]) laisse passer du gaz ammoniaque par une solution d'éthylate de potasse et en-

---

1) Voir Beilstein, Handb. Org. Ch. S. 993 (Zweite Aufl.).

2) l. c., voir ce Mémoire p. 169.

suite du bioxyde de carbone. Il se dépose d'après ce chimiste d'abord une substance floconneuse, qui ne tarde pas à cristalliser en grains et en longues aiguilles et formerait le carbamate de potasse. La réaction pourrait répondre à l'équation:

$$AzH_2 - CO - OAzH_4 + C_2H_5 - OK =$$
$$= AzH_2 - CO - OK + C_2H_5 - OH + AzH_3,$$

mais aussi bien à celles qui suivent:

a. $C_2H_5 - OK + CO_2 = C_2H_5O - CO - OK$
b. $C_2H_5O - CO - OK + AzH_3 = AzH_2 - CO - OK + C_2H_5 - OH.$

M. Drechsel ne se sert pas de la potasse, qui produisait bien des fois un corps liquide, et suivant ce chimiste le carbamate de potasse est déliquescent. Les expériences suivantes ne semblent pas confirmer ce point. On faisait réagir tantôt de la potasse, tantôt de l'éthylate de potasse sur le carbamate d'ammoniaque préparé en général d'après la méthode bien connue de M. Basaroff [1]). Comme expérience introductrice on prenait 0.5 gr. de ce sel avec 3 c.c. d'alcool abs. sur une solution de 0.3 gr. de potassium et 4 c.c. d'alcool, le tout dans une tube, scellé après. Mais le carbamate d'ammoniaque étant enveloppé par la combinaison formée, on y ajoutait 30 c.c. d'alcool. En secouant de temps en temps le tout se prenait en gelée, mais pour se transformer, après quelques jours, en une poudre cristalline (on verra plus loin, que ce n'est pas du carbamate de potasse). Pour controler on partait alors du carbamate d'ammoniaque brut (par conséquent non chauffé avec de l'alcool). Une quantité de 40 c.c. d'alcool fut saturée pour ce but avec du gaz ammoniaque; puis diluée avec 80 c.c. d'alcool, et saturée après par du bioxyde de carbone. Environ un quart de cette masse fut mis dans un tube avec une solution de 0.5 gr. de potassium dans 6 c.c. d'alcool (calculé sur environ 1 gr.

---

1) J. f. pr. Ch. N. F. Bd. I, 285.

de carbamate d'ammoniaque) et le tube scellé après; le contenu se prit en gelée. Dans une expérience suivante on se servit de la potasse, toutes choses étant d'ailleurs égales. La masse se prit encore en gelée, mais après quelques jours elle fut transformée en une poudre cristalline comme dans les expériences précédentes. On revint au carbamate d'ammoniaque d'après Basaroff, et on ajouta à 0.5 gr. de ce carbamate avec 30 c.c. d'alcool, une solution de 0.36 gr. de potasse dans 7 c.c. d'alcool. La masse se prit en gelée pour former après quelques jours une poudre cristalline, qui d'après une analyse élémentaire et un dosage d'azote se faisait connaître, aussi par quelques réactions, comme étant de l'hydrocarbonate de potasse. En travaillant avec de l'alcool de 84 p. c. dans les mêmes circonstances, la masse ne se prit pas en gelée, mais commença bientôt à déposer un corps en cristaux assez bien formés, qui ne renforme non plus d'azote, et est le même sel, formé probablement d'après l'équation:

$$AzH_2 - CO - OK + H_2O = HO - CO - OK + AzH_3.$$

Voulant nous procurer du carbamate de potasse, toutefois en modifiant la méthode de M. Drechsel, on partit de l'alcool saturé d'ammoniaque afin de prévenir la dite décomposition, et l'on ajouta à 66 c.c. de cette solution 1 gr. de carbamate d'ammoniaque (d'après Basaroff) et une solution de 0.5 gr. de potassium dans 8 c.c. d'alcool. Comme on pouvait s'y attendre, la réaction se réalisa très lentement, et même après quelques semaines la combinaison, probablement le carbamate de potasse, restait volumineuse, et on s'abstint par conséquent d'en faire l'analyse.

Il suit de ce qui précède, que le carbamate de potasse, en se formant dans la réaction de la potasse ou de l'éthylate de potasse sur l'uréthane en solution alcoolique, se caractériserait assez facilement par ses propriétés, notamment par l'état gélatineux et sa transformation en hydrocarbonate de potasse, qu'on n'a pas rencontré non plus. Aussi la

tendance du carbamate de perdre de l'eau et de former par là de l'isocyanate de potasse n'existe pas à la température ordinaire; au contraire la présence d'un peu d'eau suffit pour que ce sel se décompose dans un autre sens (supposé toutefois qu'il n'y ait pas d'ammoniaque libre en quantité suffisante pour s'opposer à cette réaction).

Sur la formation de potassium-carbamate d'éthyle. Il est donc bien démontré, qu'il ne se forme pas de carbamate de potasse dans la réaction de la potasse sur l'uréthane en solution alcoolique, et les équations sous I (voir p. 172) ne pourraient être admises par conséquent comme exprimant la vérité. Or il n'y a pas beaucoup de choix, et on conçoit qu'il ne reste que les équations suivantes:

$$\left.\begin{array}{l}
a.\ \begin{array}{l} H \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{l} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{l} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + H_2O \\
b.\ \begin{array}{l} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{l} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5 - OH.
\end{array}\right\} \text{(II)}$$

L'isocyanate de potasse $KAz = CO$ ne donnant pas de produit d'addition avec de l'alcool, il s'en suit avec un certain degré de probabilité, que la combinaison:

$$\begin{array}{l} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{l} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$$

aura la tendance à se scinder dans les deux molécules $KAz = CO$ et $C_2H_5 - OH$. Au contraire l'acide isocyanique libre se combine, comme on sait, assez facilement avec de l'alcool. La formation d'uréthane par du cyanate normal d'éthyle et de l'eau n'est pas en contradiction avec

cette manière de voir, car on a dans ce cas deux réactions à exprimer par les équations [1]):

$$a.\ Az \equiv C - OC_2H_5 + H_2O = \underset{\underset{H}{|}}{Az} = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - OC_2H_5 \text{ (combinaison inconnue)}$$

$$b.\ \underset{\underset{H}{|}}{Az} = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - OC_2H_5 = \overset{\overset{H}{|}}{Az} - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}}$$

Si la potasse en solution alcoolique produit avec l'uréthane la dite combinaison $KHAz - CO - OC_2H_5$, elle se formera à plus forte raison avec l'éthylate de potasse, qui rend une saponification du reste OC_2H_5 bien plus difficile, et les réactions seront probablement celles qui sont données par les équations suivantes:

$$a.\ \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{Az}} - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}} + C_2H_5 - OK = \overset{\overset{K}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{Az}} - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}} + C_2H_5 . OH$$

$$b.\ \overset{\overset{K}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{Az}} - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}} = \overset{\overset{K}{|}}{Az} = \overset{\overset{O}{\|}}{C} + C_2H_5 - OH,$$

réactions d'un caractère simple, mais pourtant assez surprenantes.

En ajoutant à une solution d'éthylate de potasse une solution alcoolique d'uréthane (dans la même proportion que dans les expériences ultérieures avec de la potasse) dans un tube, scellé après, il se manifeste bientôt un corps cristallisant en aiguilles fines, formant à la longue des prismes assez grands (avec de la potasse la forme des cristaux est autre). Le produit fut lavé à l'alcool et analysé.

---

1) Voir le Mémoire suivant.

Une quantité de 1.0738 gr. donnait 0.5838 gr. de bioxyde de carbone et 0.0216 gr. d'eau; calculé sur 100 p. on a:

		AzK . CO exige:
carbone	14.8	14.8
hydrogène	0.2	0.0

On s'était servi de l'alcool pur. Cette expérience est donc bien décisive en ce qu'elle démontre une fois de plus, qu'il n'y aura pas de formation intermédiaire de carbamate de potasse, qui devrait se réaliser du reste d'après l'équation suivante:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ Az - \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5 - OK = \begin{array}{c} H \\ | \\ Az - \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OK \end{array} + C_2H_5 - O - C_2H_5,$$

qui n'est vraiment pas en harmonie avec les faits connus.

Il s'agissait maintenant de savoir s'il se forme ou non ce corps, qu'on peut nommer du potassium-carbamate d'éthyle (potassium-éthyluréthane, potassium-amidoformiate d'éthyle). Comme expérience introductrice on laissa réagir de l'iodure d'éthyle C_2H_5I sur un mélange d'uréthane et de potasse en solution alcoolique. En cas de formation de la dite combinaison, celle-ci pourrait donner avec l'iodure d'éthyle un corps de la formule $C_2H_5 . H . Az - CO - OC_2H_5$ ou de l'éthylcarbamate d'éthyle, ce qui pourtant n'a pas lieu. Le potassium agit sur l'uréthane en fusion, d'une manière trop énergique avec formation de produits fortement colorés, pour que cette voie puisse fournir quelque lumière. En solution éthérée au contraire la réaction se passe très lentement, en prenant 1.77 gr. de potassium sur 4 gr. d'uréthane (par conséquent dans le rapport exprimé par K et AzH_2–CO–OC_2H_5) et 60 c.c. d'éther absolu. Il se dégage de l'hydrogène et bientôt un corps incolore commence à se déposer; la réaction, réalisée dans un grand tube d'essai (muni d'un tube abducteur pour l'hydrogène et plongeant dans du mercure),

est terminée après quelques jours, tandis qu'il ne reste rien du potassium employé. Le produit fut lavé à l'éthêr abs., puis à l'alcool.

Une quantité de 1.1561 gr. de matière donnait 0.621 gr. de bioxyde de carbone et 0.0181 gr. d'eau, ce qui calculé sur 100 p. correspond à:

		KAz = CO exige:
carbone	14.6	14.8
hydrogène	0.1	0.0.

La réaction trouve une expression dans les équations suivantes:

$$\left.\begin{array}{ll} a. & \begin{array}{c} H \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + K = \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + H \\ b. & \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ \| \\ C \end{array} + C_2H_5 - OH. \end{array}\right\} \quad (III)$$

La quantité du produit est sensiblement en harmonie avec cette manière de voir. Il suit de ce qui précède, que la combinaison $KHAz - CO - OC_2H_5$ ne saurait exister longtemps dans ces circonstances, mais se décompose bientôt en isocyanate de potassium et alcool.

Sur le sodium-carbamate d'éthyle. Le potassium-carbamate d'éthyle ne saurait exister assez longtemps, rien ne prouve que ce sera aussi le cas avec la combinaison correspondante de sodium. Au contraire il y aura chance pour que le sodiumcarbamate d'éthyle soit assez stable pour l'analyse, parce que celui de potassium (voir plus haut) dépose assez lentement de l'isocyanate de potasse en solution alcoolique, et la combinaison avec du sodium sera probablement plus stable que celle avec du potassium.

Le sodium donne avec l'uréthane en solution éthérée un corps blanc comme de la neige, qui, lavé à l'éther absolu,

se faisait connaître comme très soluble dans de l'alcool, d'où résulte que cette combinaison sera du sodium-carbamate d'éthyle. Cela ressort encore plus évidemment de la propriété de la dite solution de déposer après quelque temps de repos de l'isocyanate de soude (voir plus loin). Aussi le rendement s'accorde-t-il sensiblement avec la théorie. Le corps se dissocie à la température ordinaire, mais lentement, aussi est-il très hygroscopique, qualités qui rendent l'analyse de cette substance, un peu pénible. Lavé à l'éther absolu sur un filtre, le tout fut placé sous un exsiccateur et analysé le jour suivant. Il faut ajouter que la combinaison fut préparée dans un grand tube d'essai placé dans un réservoir (avec un peu de mercure), ce tube était entouré d'un autre tube plus grand renversé, de sorte que tout l'appareil était en verre.

I. Une quantité de 0.8301 gr. de matière donnait 89.75 c.c. d'azote à 10°.8 et 752.3 mm, bar. (corr.);

II. D'une autre préparation 0.6102 gr. de substance produisait 63 c.c. d'azote à 10°.1 et 760.12 mm. bar. (corr.);

correspondant sur 100 p. à:

			$NaHAz-CO-OC_2H_5$	$NaAz = CO$
	I.	II.	exige:	exige:
Azote	12.7	12.4	12.6	21.6

On avoit soin de ne pas pulvériser la substance d'avance, mais dans un mortier en la mélangeant avec les chromates (de plomb et de potasse), en vue de la tendance de dissociation de ce corps. Cette dissociation pouvait bien avoir lieu en faisant le mélange, mais dans ce cas, ce serait un peu d'alcool qui devenant libre se volatiliserait, ce qui n'a pas d'influence sur le dosage d'azote. Quant au dosage du carbone, il doit avoir de l'influence, et comme il est démontré par l'analyse, elle est assez notable, de sorte que le maximum de carbone atteint était de 29.1 et 5.3 p.c. d'hydrogène (la théorie exige 32.4 carbone et 5.4 hydrogène). En chauffant la substance dans un courant d'air sec, savoir 3.5638 gr.,

elle perdait chauffée jusqu'à 200° (la majeure partie se volatilise vers 100°) 1.3543 gr., ce qui correspond à 37.8 p.c. d'alcool, la théorie exige 41.4 p.c., ce qui s'accorde d'une manière suffisante, quoiqu'on doive penser qu'il y ait une réaction secondaire, toutefois en supposant que la différence ne provient pas d'une dissociation (les matériaux employés étaient chimiquement purs) avant l'expérience.

La solution alcoolique du sodiumcarbamate d'éthyle dépose à la température ordinaire un corps cristallin, dont 0.5502 gr. donnait 0.3614 gr. de bioxyde carbone et 0.0192 gr. d'eau. Calculé pour 100 p. cela répond à:

		NaAz = CO exige:
carbone	17.9	18.4
hydrogène	0.3	0.0.

Ce sel forme une poudre cristalline assez volumineuse, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. C'est de l'isocyanate de soude, encore très peu connu jusqu'ici, et formé comme il est dit par décomposition du sodiumcarbamate d'éthyle. La solution alcoolique de ce dernier corps est précipitée assez difficilement par de l'éther. Placée sous un exsiccateur, il se produit d'abord une masse sirupeuse, devenant solide et contenant alors encore un peu de sodiumcarbamate d'éthyle (voir plus loin sur une réaction très sensible pour ce corps), d'où résulte que cette combinaison est relativement assez stable. Ce carbamate se forme de même par la soude et l'uréthane en solution alcoolique, pris en proportion équimoléculaire, et de même par l'éthylate de soude; c'est donc bien une combinaison que le chimiste peut rencontrer en travaillant avec l'uréthane.

On voulut encore tâcher d'isoler le potassiumcarbamate d'éthyle $KHAz.CO - OC_2H_5$ se basant sur ce qu'apprend l'expérience, que la réaction de la potasse et de l'éthylate de potasse sur l'uréthane en solution alcoolique s'accomplit assez lentement. Après un demi-jour de repos, un mélange

d'éthylate de potasse et d'uréthane en proportion équimoléculaire, fut filtré d'un dépôt formé en quantité restreinte d'isocyanate de potasse, et on ajouta au liquide filtré de l'éther absolu en assez grande quantité; il ne se précipita pas du carbamate, mais il se déposa lentement de l'isocyanate de potasse. Il suit de là, que le potassium-carbamate d'éthyle est très soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, comme c'est le cas avec la combinaison analogue du sodium.

L'iodure d'éthyle et le sodiumcarbamate d'éthyle. Ces corps ne réagissent pas à la température ordinaire, l'iodure d'éthyle étant en solution éthérée, ce qui n'a rien d'étonnant en vue de la tendance de ce carbamate de former de l'isocyanate de soude.

L'ammoniaque envers l'uréthane. En solution alcoolique il se forme en chauffant de l'urée [1]). Il suit de ce qui précède, que cette réaction pourrait se réaliser d'après les équations.

a. $AzH_2CO - OC_2H_5 + AzH_3 = AzH_4 . H . Az - CO - OC_2H_5$.

b. $AzH_4 . H . Az - CO - OC_2H_5 = AzH_4 . Az = CO + C_2H_5 - OH$.

c. $AzH_4 . Az = CO = AzH_2 - CO - AzH_2$.

Quelques considérations théoriques. Jusqu'ici on a admis que le sodiumcarbamate d'éthyle (et celui de potassium) se décompose ainsi:

$$NaHAz - CO - OC_2H_5 = NaAz = CO + C_2H_5 - OH,$$

par conséquent que la réaction est intramoléculaire, mais celle qui suit n'est pas exclue:

$$\frac{\begin{array}{cc} Na & O \\ | & \| \\ Az & - C \\ | & | \\ H & OC_2H_5 \end{array}}{\begin{array}{cc} C_2H_5O & H \\ | & | \\ C & - Az \\ \| & | \\ O & Na \end{array}} = 2\,(NaAz = CO) + 2\,(C_2H_5 - OH).$$

1) Voir ce Mémoire p. 173.

En faisant une étude de la vitesse de décomposition en solution alcoolique, ce problème est peut-être à résoudre; on s'occupera de ce sujet.

La formation d'un isocyanate, p. e. par le sodiumcarbamate d'éthyle, vient une fois de plus à l'appui de la formule $HAz = CO$ de l'acide cyanique connu à l'état libre, l'acide soi-disant isocyanique; car tous les chimistes sont d'accord sur la formule de l'uréthane $H_2Az - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OC_2H_5$, d'où suit sans aucune difficulté p. e. celle du sodium-carbamate d'éthyle

$$\begin{array}{ll} Na & O \\ | & \| \\ Az - & C \\ | & | \\ H & OC_2H_5 \end{array}$$

, et de celle-ci la formule de l'acide isocyanique:

$$\begin{array}{ll} H & O \\ | & \| \\ Az = & C \end{array}$$

(supposé toutefois qu'il n'y ait pas d'isomérisation).

Il se peut bien, qu'il y ait une certaine relation entre la manière dont se forme et se décompose p. e. le sodium-carbamate d'éthyle et la formation de corps tels que p. e. le sodiumacétylacétate d'éthyle:

a. $CH_3 - CO - OC_2H_5 + Na = NaHC = CO + H - OC_2H_5 + H$

suivi par la réaction:

b. $CH_3 - CO - OC_2H_5 + NaHC = CO =$
$CH_3 - CO - NaHC - CO - OC_2H_5.$

L'uréthane avec de la potasse (en proportion équimoléculaire) en présence d'alcool et d'eau. L'éthylate de potasse et l'uréthane réagissent d'après les équations suivantes [1]):

$$a.\ \begin{array}{ll} H & O \\ | & \| \\ Az - & C \\ | & | \\ H & OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5 - OK = \begin{array}{ll} K & O \\ | & \| \\ Az - & C \\ | & | \\ H & OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5 - OH.$$

1) Voir ce Mémoire p. 178.

$$b.\ \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ \| \\ C \end{array} + C_2H_5 - OH.$$

et la potasse avec l'uréthane ainsi :

$$a.\ \begin{array}{c} H \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + H_2O.$$

$$b.\ \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ \| \\ C \end{array} + C_2H_5 - OH.$$

Il peut y avoir par conséquent une molécule d'eau H_2O, sans que la réaction soit gênée d'une manière notable, et encore davantage, car la potasse donne aussi la réaction avec l'alcool abs. ordinaire. Mais l'eau étant présente en quantité plus grande, il y a formation de carbonate de potasse: KO . CO . OK. Cette réaction est précédée de celle-ci :

$$\begin{array}{c} K \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + H_2O = KO - CO - OC_2H_5 + AzH_3$$

ou de la suivante :

$$AzH_2 - CO - OC_2H_5 + KOH = AzH_2 - CO - OK + C_2H_5 - OH.$$

Ces deux corps, le potassiumcarbonate d'éthyle et le carbamate de potasse sont décomposés par de l'eau ainsi :

$$KO - CO - OC_2H_5 + H_2O = KO - CO - OH + C_2H_5 - OH$$
$$AzH_2 - CO - OK + H_2O = KO - CO - OH + AzH_3,$$

en formant par conséquent de l'hydrocarbonate de potasse.

Il peut arriver qu'il reste de l'uréthane intact et il y a

alors une certaine quantité de potasse KOH disponible (ces deux corps étant pris en proportion moléculaire). Dans ce cas on aura la réaction:

$$HO - CO - OK + KOH = KO - CO - OK + H_2O$$

et celle-ci pourrait se réaliser:

$$KO - CO - OC_2H_5 + KOH = KO - CO - OK + C_2H_5 - OH.$$

La quantité d'eau étant assez notable, la réaction suivante pourrait aussi avoir lieu:

$$KAz = CO + H_2O = AzH_3 - CO - OK \text{ (voir plus bas).}$$

Un mélange d'uréthane, de potasse, d'alcool et d'eau en certaines proportions semble donc pouvoir provoquer des réactions d'où résulteraient les combinaisons: $KHAz\text{-}CO\text{-}OC_2H_5$; $KAz{=}CO$; $KO\text{-}CO\text{-}OC_2H_5$; $KO\text{-}CO\text{-}OH$; $AzH_2\text{-}CO\text{-}OK$; AzH_3 et $KO - CO - OK$. On a fait les expériences suivantes dans cette direction.

Afin de travailler dans des circonstances connues, du potassium fut dissout dans de l'alcool et cette solution mêlée à de l'uréthane dans de l'alcool, savoir 3.5 gr. de potassium sur 4.8 c.c. d'alcool de 90 p. c. (vol.) et 8 gr. d'uréthane dans 16 c.c. du même alcool. On avait par conséquent les substances en proportion exprimée par $AzH_2{-}CO{-}OC_2H_5$, $C_2H_5 - OK$ (ou le potassium comme KOH) et 4.7 H_2O. Après quelques jours de repos il s'était formé un dépôt de cristaux d'environ 1.6 gr., donc une quantité relativement restreinte. Ce corps fut identifié, aussi par un dosage d'azote, comme étant de l'isocyanate de potasse. De l'alcool de 85 p. c., toutes choses étant égales d'ailleurs, donnait 1.3 gr. de ce sel; et celui de 80 p.c. ne produisait que 0.27 gr. de l'isocyanate de potasse (résultant de même de 8 gr. d'uréthane), et un dépôt liquide par suite de formation de carbonate de potasse KO . CO . OK.

Avec de l'alcool de 84 p.c. l'uréthane donne avec de la potasse, dans sensiblement les mêmes circonstances, un dépôt liquide parsemé de cristaux.

L'isocyanate de potasse ne donne pas de dépôt liquide avec l'alcool de 84 p.c. à la température ordinaire même après quelques semaines, les circonstances étant d'ailleurs comme précédemment. Mais c'est bien le cas en chauffant (en vase clos) jusqu'à 110°, par suite des réactions:

a. $KAz = CO + H_2O = AzH_2 . CO - OK$
b. $AzH_2 - CO - OK + H_2O = HO - CO - OK + AzH_3$
c. $2 (HO - CO - OK) = KO - CO . OK + CO_2 + H_2O.$

L'alcool même de 80 p.c. ne donne pas de dépôt liquide avec l'isocyanate de potasse à la température ordinaire, d'où l'on peut conclure, que dans les expériences mentionnées le carbonate de potasse ne saurait être un produit secondaire d'isocyanate de potasse formé (par l'uréthane et la potasse). De la résulterait, que la réaction qui fait ressortir ce carbonate est peut-être la suivante:

$KHAz-CO.OC_2H_5+H_2O=KO-CO-OC_2H_5+AzH_3$ (voir p. 184),

ou celle-ci:

$AzH_2-CO-OC_2H_5+KOH=AzH_2-CO.OK+C_2H_5-OH$

ces corps pouvant donner de l'hydrocarbonate et du carbonate de potasse (voir plus haut). Les eaux mères du produit de la réaction de l'uréthane et de la potasse, même avec de l'alcool abs., ne contiennent pas de potassiumcarbonate d'éthyle, ce qui s'explique du reste assez facilement.

La réaction va lentement surtout en présence d'une grande quantité d'eau. Le carbamate de potasse donnant très facilement de l'hydrocarbonate de potasse [1]), et ce carbamate étant un corps volumineux, dont on n'a jamais observé la formation (ni celle de l'hydrocarbonate de potasse), il y a lieu de supposer qu'il se forme comme produit de réaction secondaire du potassiumcarbonate d'éthyle $KO—CO—OC_2H_5$, de sorte qu'on aura affaire aux combinaisons:

---

1) Voir ce Mémoire p. 175.

$$KHAz - CO - OC_2H_5,\ KAz = CO,\ KO - CO - OC_2H_5,$$
$$KO - CO - OK \text{ et } AzH_3.$$

Action de l'uréthane sur l'organisme. Ces résultats ne semblent pas être sans intérêt en vue de l'action physiologique de l'uréthane. Il s'en suit avec assez d'évidence, que la tendance de ce corps dans une solution alcaline par suite de la présence de potasse ou de soude et probablement aussi de leurs carbonates, n'est pas d'être saponifiée (formation de $AzH_2 - CO - OH$ et d'alcool $C_2H_5 - OH$), mais bien de former du potassium- ou sodium-carbamate d'éthyle $\left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\} HAz - CO - OC_2H_5$, qui sans doute agit plus ou moins sur l'organisme à la manière d'isocyanate de potasse ou de soude. Ainsi aurait-on peut-être, outre l'action physiologique de l'isocyanate aussi celle de l'ammoniaque et encore d'autres produits secondaires. (Voir plus haut.)

Sur l'hydrargyrum-carbamate d'éthyle. On se procurait des solutions alcooliques (de 84 p.c.) d'uréthane, de potasse et de sublimé corrosif contenant une quantité en gram. de ces corps dans un litre correspondant à:

$$\tfrac{1}{10}(AzH_2 - CO - OC_2H_5) = 8.884 \text{ gr.}$$
$$\tfrac{2}{10} KOH = 11.2 \text{ „}$$
$$\tfrac{1}{10} HgCl_2 = 13.527 \text{ „}$$

En mélangeant un vol. de la solution d'uréthane avec un demi-vol. de celle du sublimé et le même vol. de la solution de potasse, par conséquent dans un rapport en molécules exprimé par 2.1.2 d'uréthane, de sublimé et de potasse, il se forme une masse gélatineuse, qui fut lavée sur le filtre à l'alcool de 84 p.c. pour en enlever le chlorure de potasse. On ne saurait laver jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus de réaction avec le nitrate d'argent, car alors le produit se dissocierait trop pour pouvoir en faire une analyse avec quelque succès; on laisse donc dans la masse un peu de chlorure de potasse, et la sèche dans un vide partiel. La combinaison forme une masse dure, pourtant

assez facile à pulvériser en une poudre un peu colorée.

Une quantité de 1.2005 gr. donnait 0.5095 gr. de bioxyde de carbone et 0.2048 gr. d'eau;

1.1161 gr. donnait 42 c.c. d'azote à 11°.5 et 754.67 mm. bar. (corr.);

1.4585 gr. produisant 0.9802 gr. de mercure (en chauffant avec de la chaux).

Sur 100 p. cela correspond à:

		$HgAz-CO-OC_2H_5$ exige:	$(HAz-CO-OC_2H_5)_2Hg$ exige:
carbone	11.6	12.5	19.1
hydrogène	1.9	1.7	3.2
azote	4.4	4.9	7.4
mercure	67.2	69.7	53.2

Comme il est dit plus haut, le produit contient un peu de chlorure de potasse. La combinaison est probablement un peu dissociée, peut-être se dissocie-t-elle aussi en la pulvérisant. Mis dans l'eau la masse dure se gonfle en formant de nouveau un corps gélatineux, sans être pourtant tout à fait soluble, ce qui est le cas avec du produit frais (des solutions aqueuses d'uréthane, de sublimé et de potasse, dans une même proportion, ne produisent pas de précipité). D'après le rapport des corps en question, il pourrait s'être formé une combinaison de la formule:

$$2\,(H_2Az - CO - OC_2H_5) + HgCl_2 + 2\,KOH =$$
$$= 2\,KCl + 2\,H_2O + Hg{<}^{AzH - CO - OC_2H_5}_{AzH - CO - OC_2H_5},$$

mais d'après l'analyse du produit il se forme un corps de la formule suivante:

$$H_2Az - CO - OC_2H_5 + 2\,KOH + HgCl_2 =$$
$$= 2\,KCl + 2\,H_2O + HgAz - CO - OC_2H_5.$$

On poursuivra l'étude de ce corps.

L'uréthane en présence de l'oxyde de mercure

et de la potasse en solution alcoolique. L'oxyde de mercure ne semble pas réagir sur l'uréthane en solution aqueuse ou alcoolique. Mais quand on ajoute une solution alcoolique de potasse à celle du sublimé corrosif dans le rapport en molécules 2 : 1, il se précipite une combinaison colorée; en ajoutant alors de l'uréthane (en solution alcoolique) savoir dans le rapport de 2 molécules, il se forme une combinaison sensiblement incolore. Il suit de là, que la potasse, donnant avec l'alcool, du moins en partie de l'éthylate de potasse, forme peut-être avec le sublimé de l'éthylate de mercure, qui donne avec l'uréthane la dite combinaison. En travaillant avec des solutions aqueuses de la même manière, l'oxyde de mercure reste intact (en ajoutant ces corps en solution aqueuse l'un à l'autre dans l'ordre: uréthane, potasse et sublimé, il n'y a pas de précipité, et non plus en suivant l'ordre: uréthane, sublimé et potasse; voir plus haut).

L'uréthane en présence de sublimé, et de potasse en excès. En ajoutant des solutions aqueuses de la dite concentration dans le rapport en molécules exprimé par 2 : 1 : 2 il ne se précipite absolument rien; mais en ajoutant de nouveau de la solution potassique de sorte qu'on a le rapport 2 : 1 : 4, il se produit après quelques jours une masse gélatineuse transparente. Dans ces circonstances il y a probablement saponification, de sorte qu'il se forme $((HAz - CO - OK)_2Hg$ ou) $HgAz - CO - OK$.

Réaction pour l'uréthane. M. Jacquemin [1]) a donné des réactions pour l'uréthane $AzH_2 - CO - OC_2H_5$ en solution aqueuse et de la potasse en grand excès avec le sublimé corrosif, formant un précipité incolore; et avec le nitrate d'argent produisant un précipité rouge-brique, qui ne tarde pas à noircir (réaction qui est sensiblement la même que celle que nous avons donnée [2]) pour l'urée $AzH_2—CO—AH_2$).

---

1) Bull. soc. chim. de Paris, T. 46 p. 306; Compt. rend. 103.205.

2) Voir p. e. Handb. d. Org. Chem. v. Beilstein. S. 1028 (Zweite Aufl.).

Il vaut mieux de prendre des solutions alcooliques (de 84 p. c.) [1]).

Sur l'argentum-carbamate d'éthyle. On se procurait aussi une solution alcoolique de nitrate d'argent, contenant $\frac{1}{10}$ $AzO_3Ag = 16.955$ gr. dans un litre (de même de l'alcool de 84 p.c.). Des volumes égaux de la solution d'uréthane et du nitrate d'argent donnent avec la solution de potasse un précipité qui est d'abord d'une couleur jaune, mais devient bientôt rouge-brique, la couleur après quelques jours devient plus foncée [2]). En solution aqueuse la couleur change presque aussitôt pour devenir noire, de sorte qu'il est préférable de prendre des solutions alcooliques (l'alcool abs. est encore à préférer). Le nitrate d'argent est un réactif très sensible pour le sodium et le potassium-carbamate d'éthyle, qui se forme en prenant des solution alcooliques d'uréthane et de potasse, et probablement de même en partant de solutions aqueuses. Le sodium-carbamate d'éthyle en solution alcoolique (ou à l'état solide) donne avec la solution de nitrate d'argent un précipité jaune, devenant rouge-brique et rouge-foncé après un temps assez long. La réaction peut être la suivante p. e. pour le potassium-carbamate d'éthyle (la formation de $Ag_2Az.CO - OC_2H_5$ n'est pas exclue):

$$KHAz\text{–}CO\text{–}OC_2H_5 + AzO_3Ag = AzO_3K + AgHAz\text{–}CO\text{–}OC_2H_5.$$

Mais cette combinaison se décompose sous l'influence de l'eau:

$$2\,(AgHAz\text{–}CO\text{–}OC_2H_5) + H_2O = Ag_2O + 2\,(AzH_2\text{–}CO\text{–}OC_2H_5).$$

Sur des produits d'addition avec le cyanate normal d'éthyle. On rencontre un exemple d'addition

---

1) L'alcool de 84 p.c. tient le chlorure de potasse en solution dans les circonstances mentionnées avec le sublimé corrosif.

2) Lavé à l'alcool abs. et placé sous un exsiccateur, un produit contenait 2.2 p.c. de carbone et 0.4 p.c. d'hydrogène.

dans l'uréthane, formé par le cyanate normal d'éthyle avec de l'eau [1]):

$$C_2H_5O - C \equiv Az + H_2O = C_2H_5O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - AzH_2 \text{ (P) [2]).}$$

Les analyses du produit brut de la réaction du bromure de cyanogène AzCBr sur l'éthylate de soude C_2H_5ONa rendent assez probable, qu'il contient une combinaison formée par le cyanate normal d'éthyle et l'alcool, qui trouve une expression dans la formule [3]) $AzCOC_2H_5$, C_2H_6O; combinaison qui pourtant semble être instable, et se dissocier à la température ordinaire (placée sous un exsiccateur) en laisant évaporer de l'alcool.

Supposez pour un moment que ce corps existe en réalité et soit une combinaison atomique, la structure pourrait en être:

$$C_2H_5O - C \equiv Az + C_2H_5 - OH = C_2H_5O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - AzHC_2H_5 \text{ (A)}$$

ou encore:

$$C_2H_5O - C \equiv Az + C_2H_5 - OH = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH \text{ (B).}$$

M. Sandmeyer [4]) laisse fonctionner la dernière équation (B) dans les équations concernant la réaction du chlore sur une solution alcool-aqueuse de soude et de cyanure de potasse (AzCK), se réalisant d'après ce chimiste de la manière suivante:

---

1) Voir Recueil T. I, 219.

2) A décomposer ainsi:

a. $C_2H_5O - C \equiv Az + H_2O = C_2H_5O - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = AzH,$

b. $C_2H_5O - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = AzH = C_2H_5O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - AzH_2.$

3) l. c. T. I, 209, 210; T. II, p. 132.

4) Berl. Ber. Jahrg. 19, S. 862.

$$\text{I.}\quad C_2H_5O - Cl + AzCK = C_2H_5O - C \equiv Az + KCl.$$

$$\text{II.}\quad C_2H_5O - C \equiv Az + C_2H_5 - OH = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5C \end{matrix} > C = AzH.$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH + C_2H_5O - Cl =$$

$$= \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzCl + C_2H_5 - OH.$$

Mais des équations II et III on peut déduire celle qui suit:

$$C_2H_5O - C \equiv Az + C_2H_5O - Cl = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzCl.$$

Cela veut dire en termes ordinaires, que la combinaison résultante, le chlorimidocarbonate d'éthyle, est à considérer comme un produit d'addition directe du cyanate normal d'éthyle et de l'hypochlorite d'éthyle; c'est une nouvelle application de la réaction donnée par M. Carius, mais modifiée en ce que M. Sandmeyer s'est servi d'un ester de l'acide hypochloreux, modification en tout cas intéressante.

Dans la réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcool, (en présence d'une certaine quantité d'eau), M. Sandmeyer [1]) suppose qu'il se forme du chlorhydrate d'imidocarbonate d'éthyle d'après l'équation:

$$2\,(C_2H_5 . OH) + Az \equiv C - Cl = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH . HCl \text{ (c)}.$$

Ce chimiste faisait une étude de cette combinaison (obtenue par réduction du chlorimidocarbonate d'éthyle), qui pourrait se décomposer ainsi:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH . HCl = C_2H_5Cl + AzH_2 . CO - OC_2H_5 \text{ (m)}$$

et en présence d'eau de la manière suivante:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH . HCl + H_2O = CO . 2\,OC_2H_5 + AzH_3 . HCl \text{ (o)}.$$

---

1) l. c. S. 862.

Ces réactions donneraient une explication d'après ce chimiste de la formation du chlorure d'éthyle C_2H_5Cl, de l'uréthane $AzH_2 . CO . OC_2H_5$, du carbonate d'éthyle $CO . 2\ OC_2H_5$ et du chlorhydrate d'ammoniaque $AzH_3 . HCl$ dans la réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcool en présence d'un peu d'eau; et par conséquent de même des produits analogues formés par le bromure de cyanogène et de l'alcool, réaction dont nous nous sommes déjà occupés [1]).

Observons en premier lieu que l'équation (c) comprend les deux réactions suivantes:

$$C_2H_5 - OH + Az \equiv C - Cl = {}^{C_2H_5O}_{Cl} > C = AzH \text{ (d)}$$

et celle-ci:

$${}^{C_2H_5O}_{Cl} > C = AzH + C_2H_5 - OH = {}^{C_2H_5O}_{C_2H_5O} > C = AzH . HCl \text{ (f)}.$$

De notre côté fut donné comme réaction primaire [2]):

$$C_2H_5 - OH + Az \equiv C - Br = C_2H_5O - C \equiv Az + HBr \text{ (g)},$$

qui se confond avec l'équation (d), car on a:

$${}^{C_2H_5O}_{Cl} > C = AzH = C_2H_5O - C \equiv Az + HCl \text{ (h)}.$$

Supposant que l'acide bromhydrique donne un produit d'addition avec le cyanate normal d'éthyle, on a par conséquent:

$$C_2H_5O - C \equiv Az + HBr = {}^{C_2H_5O}_{Br} > C = AzH \text{ (k)}.$$

L'équation (f) se confond aussi avec la suivante:

$$C_2H_5O - C \equiv Az + C_2H_5 - OH = {}^{C_2H_5O}_{C_2H_5O} > C = AzH \quad \text{(B)},$$

l'imidocarbonate d'éthyle pouvait se combiner avec l'acide bromhydrique formé d'après l'équation (g), additionné (k) ou non au cyanate normal d'éthyle.

---

1) Voir Recueil T. V. p. 65.
2) Recueil T. V. p. 77.

Comme on le voit, on revient à l'équation (B), qui (pour le moment du moins) ne saurait être admise (voir plus haut). Aussi les chimistes n'avaient-ils pas fait mention, de la formation de bioxyde de carbone dans la réaction du bromure de cyanogène sur l'alcool (qui se fait avec l'alcool pur), qui exige l'équation suivante:

$$Az \equiv C - Br + 2\,H_2O = CO_2 + AzH_3 \,.\, HBr \quad (p).$$

L'eau se produit suivant cette réaction: $C_2H_5 \,.\, OH + HBr = C_2H_5Br + H_2O$ (q). Il s'en suit (voir p. 192), que l'eau sera seulement en partie disponible pour la réaction donnée par l'équation (o). Remarquons que cette équation (savoir o) est superflue quant à l'explication de la formation du bromure (chlorure) d'ammonium, donnée par (p), (la formation de carbonate d'éthyle étant encore un problème à résoudre). En harmonie avec ce qui précède, est ce qu'apprend l'expérience, le bromure de cyanogène se décompose sous l'influence de l'eau assez lentement même à 80°, température choisie pour la réaction du bromure et de l'alcool. Aussi l'imidocarbonate d'éthyle ne semble pas pouvoir exister à 80° d'après ce que M. Sandmeyer a fait connaître. A l'état libre il se forme probablement:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH = C_2H_5O - CO - AzHC_2H_5 \quad \text{(voir p. 191)}$$

combinaison, qu'on n'a pas rencontré jusqu'à présent dans la réaction du bromure de cyanogène sur l'alcool, et de même trouvé non plus dans le produit brut, résultant de la réaction de ce bromure sur l'éthylate de soude (en solution alcoolique, et chauffé au bain-marie à environ 90°—100°).

En combinaison avec l'acide bromhydrique, combinaison qui pourrait se former dans la réaction du bromure sur l'alcool, l'imidocarbonate d'éthyle peut être décomposé d'après l'équation (m), et par de l'eau en partie d'après (o). Mais comme on l'a dit, l'acide bromhydrique réagit en tout cas en partie sur l'alcool en formant de l'eau (voir (q)), et l'eau à son tour sur le bromure de cyanogène AzCBr (voir plus haut).

Sans l'intervention de l'imidocarbonate d'éthyle (dont la formation n'aurait à présent qu'une valeur théorique), la formation du bromure d'éthyle C_2H_5Br et de l'uréthane $AzH_2 . CO . OC_2H_5$ est très facile à expliquer, notamment par les équations (g), (q) et (P); et comme on le faisait observer, celle du carbonate d'éthyle est encore une question à résoudre. Aussi a-t-on rencontré des combinaisons relativement stables parmi les produits de réaction du bromure de cyanogène et de l'alcool, qui ne semblent pas avoir de relation avec l'imidocarbonate d'éthyle. Mais quel que soit le résultat d'expériences ultérieures, la première réaction est probablement:

$$\text{I.}\quad C_2H_5 - OH + Az \equiv C - Br = C_2H_5O - C \equiv Az + HBr \quad (g)'$$

et partant de la formation d'imidocarbonate d'éthyle, on a en tout cas à faire l'analyse de l'équation (c), ainsi (voir plus haut (g), (h) et (f)):

$$\text{II.}\quad C_2H_5O - C \equiv Az + HBr = \begin{matrix} C_2H_5O \\ Br \end{matrix} > C = AzH \quad (k)$$

et celle qui suit:

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_2H_5O \\ Br \end{matrix} > C = AzH + C_2H_5 - OH = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH . HBr \quad (f).$$

CONCLUSIONS.

1. L'uréthane donne avec de la potasse en solution alcoolique à la température ordinaire une belle cristallisation d'isocyanate de potasse, et de même avec l'éthylate de potasse [1]).

2. L'isocyanate de potasse se forme dans ces circonstances sans l'intermédiaire du carbamate de potasse [2]).

3. Le potassium produit avec l'uréthane en solution éthé-

---

1) Voir ce Mémoire p. 171.

2) l. c. p. 175.

rée (abs.) de l'hydrogène (de l'alcool) et de l'isocyanate de potasse [1]).

4. Le sodium forme avec l'uréthane en solution éthérée un corps incolore, dont la composition répond à la formule [2]):

$$AzH_2 - CO - OC_2H_5 + Na = H + \begin{array}{c} Na \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} .$$

Ce corps, le sodium-carbamate d'éthyle, est insoluble dans l'éther (abs.), très soluble dans l'alcool (abs.), mais déposant lentement de l'isocyanate de soude par suite de la réaction suivante:

$$\begin{array}{c} Na \\ | \\ Az \\ | \\ H \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} Na \\ | \\ Az \\ \| \\ C \end{array} + H - OC_2H_5.$$

L'isocyanate de soude se présence en masse cristalline et volumineuse, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool (abs.) et l'éther (abs.) [3]).

5. Avec de la potasse [4]) il y a probablement formation d'abord de potassium-carbamate d'éthyle $KHAz - CO - OC_2H_5$:

$$AzH_2 - CO - OC_2H_5 + KOH = KHAz - CO - OC_2H_5 + H_2O$$

et de même avec de l'éthylate de potasse:

$$AzH_2 - CO - OC_2H_5 + C_2H_5 - OK = KHAz - CO - OC_2H_5 + C_2H_5 - OH,$$

se décomposant de la même manière (mais plus facilement):

$$KHAz - CO - OC_2H_5 = KAz = CO + H - OC_2H_5.$$

La soude et l'éthylate de sodium (la soude de même en solution alcoolique) se comportent de la même manière.

6. Avec de la potasse (ou de la soude) en solution al-

---

1) l. c. p. 178.
2) l. c. p. 179.
3) l. c. p. 181.
4) l. c. p. 176.

coolique en présence d'une quantité relativement grande d'eau, et probablement aussi en solution aqueuse, il semble se former avec l'uréthane comme produit de réaction première: $KHAz - CO - OC_2H_5$. D'après les faits connus, on semble devoir accepter, qu'il ne se forme pas comme produit de réaction secondaire de l'isocyanate de potasse, mais le potassium-carbamate d'éthyle semble être décomposé ainsi:

$$KHAz - CO - OC_2H_5 + H_2O = KO - CO - OC_2H_5 + AzH_3,$$

le potassium-carbonate d'éthyle se changeant en $KO—CO—OK$, carbonate de potasse. Ce qui est à remarquer surtout, c'est que la tendance principale de l'uréthane $AzH_2—CO—OC_2H_5$ n'est pas de se saponifier [1]; ce qui a aussi de l'importance quant à l'action de l'uréthane sur l'organisme [2], qui semble être celle d'un isocyanate.

7. La manière dont se comporte l'uréthane en solution éthérée envers le sodium (et le potassium) et envers une solution alcoolique de soude et d'éthylate de sodium (ou de potasse et de potassium-éthylate), et la formation d'isocyanate de soude (ou de potasse), vient à l'appui de la formule $HAz = CO$ pour l'acide isocyanique [3].

8. Le carbamate d'ammoniaque (préparé d'après la méthode de M. Basaroff) donne avec de la potasse en solution alcoolique et de l'éthylate de potassium (et de même avec de l'alcool saturé du gaz ammoniaque) un corps gélatineux et très volumineux, ayant une grande tendance en présence d'un peu d'eau de se transformer en hydrocarbonate de potasse $HO — CO — OK$. Ce corps est probablement du carbamate de potasse [4] $AzH_2 — CO — OK$, qu'on n'a pas réussi à obtenir dans ces circonstances dans une forme propre pour l'analyse.

9. Des solutions alcooliques d'uréthane, de sublimé corrosif

---

1) l. c. p. 185.
2) l. c. p. 187.
3) l. c. p. 183.
4) l. c. p. 173.

et de potasse dans le rapport en molécules de 2 : 1 : 2 forment un précipité (gélatineux) d'un corps [1]) d'après l'analyse de la formule $HgAz - CO - OC_2H_5$, en forme d'une masse dure se gonflant avec de l'eau.

10. Il est à recommander de faire les réactions de M. Jacquemin sur l'uréthane avec du sublimé corrosif ou du nitrate d'argent et de la potasse (en excès) avec des solution alcooliques, et bien avec le sublimé avec de l'alcool de 84 p. c. et le nitrate d'argent avec de l'alcool abs. en employant les concentrations mentionnées [2]).

11. Le chlorimido carbonate d'éthyle de M. Sandmeyer, produit par la réaction du chlore sur une solution alcool-aqueuse de soude et de cyanure de potasse (AzCK), est à considérer comme formé par addition directe de cyanate normal d'éthyle et d'hypochlorite d'éthyle [3]):

$$C_2H_5O - C \equiv Az + C_2H_5O - Cl = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzCl.$$

12. La supposition de M. Sandmeyer que dans la réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcool se forme du chlorhydrate d'imidocarbonate d'éthyle d'après l'équation:

$$2\,(C_2H_5 . OH) + Az \equiv C - Cl = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C = AzH . HCl,$$

ne semble pas d'accord avec les résultats [4]) obtenus par nous avec le bromure de cyanogène et l'alcool.

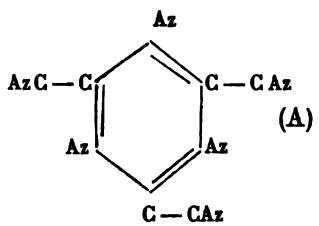
---

1) l. c. p. 187.
2) l. c. p. 187, 190.
3) l. c. p. 190.
4) l. c. p. 192.

Sur la structure du paracyanogène et de la cyamélide,

PAR E. MULDER.

Paracyanogène. On avait donné dans ce Recueil [1]) comme formule moléculaire du paracyanogène Az_6C_6 et comme celle de structure:



(A)

La structure serait par conséquent analogue à celle du polymère du chlorure et bromure de cyanogène. On se basait sur l'analogie du reste Cl et Br avec le reste AzC et sur l'analogie de synthèse des combinaisons des restes Cl et Br avec le reste AzC et des polymères.

M. KLASON [2]) avait proposé la formule Az_3C_3, mais quelques mois plus tard [3]) ce chimiste s'est déclaré aussi pour la formule moléculaire Az_6C_6 donnée pour la première fois dans ce Recueil. On n'y fixerait pas l'attention, si M. KLASON

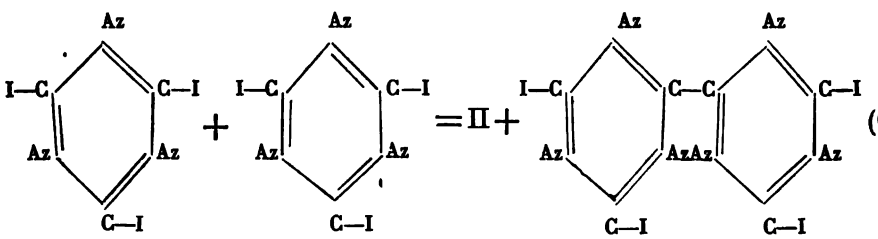
---

1) T. V, p. 92, 95 (Avril 1886).

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Jahrg. 18, S. 496.

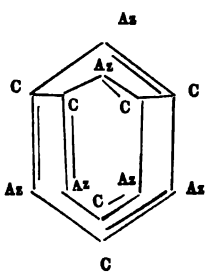
3) J. f. pr. Ch. u. F. Bd. 34, S. 158 (Juin 1886).

n'avait pas donné un argument en faveur de cette formule moléculaire, qui pourrait conduire à une autre formule de structure. En chauffant la combinaison $Az_3C_3 . 3 I$, il se forme d'après M. Klason du paracyanogène (ordinaire). On avait supposé auparavant que ce corps serait isomère avec le paracyanogène ordinaire d'après le mode de formation, mais d'après le mémoire ultérieur [1]) de ce chimiste, il semble bien démontré que c'est du paracyanogène ordinaire. M. Klason en donne comme il est dit la formule moléculaire Az_6C_6, et l'écrit ainsi $Az_3C_3 \equiv C_3Az_3$. Or on comprend, que la première réaction en chauffant ce polymère de l'iodure de cyanogène sera celle qui suit:



(C).

Ainsi il pourrait se réaliser une seconde et troisième réaction du même genre dans ce molécule (C), de sorte qu'il se forme la combinaison suivante (composée de deux chaînes superposées, nouvelle forme d'isomérie ou plutôt de polymérie):



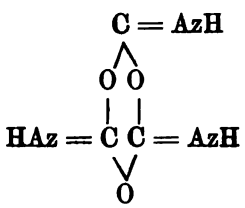
(B)

En adoptant pour le cyanogène ordinaire la formule (A), ce corps ne saurait se déduire de B (ou d'autres combinai-

1) l. c. Bd. 34, S. 158.

sons plus compliquées par suite de réaction d'un troisième molécule de $Az_3C_3 . 3 I$ sur le corps C), qu'après déstruction d'une chaîne, mais dans ce cas la dite synthèse du paracyanogène ordinaire ne pourrait pas conduire à la formule (A). On accorde assez d'importance à cette question, par ce qu'elle est peut-être bien étroitement liée avec celle qui concerne la structure du carbone [1]) (à l'état solide).

Cyamélide. C'est encore une de ces combinaisons qui se sont soustraites jusqu'à présent presque à toute spéculation quant à la structure, sauf ce qu'en a dit provisoirement M. Klason [2]) suivant lequel la cyamélide serait de l'acide isocyanurique 3 OC . 3 AzH. En vue de la propriété de la cyamélide de pouvoir faire naître en même temps de l'acide isocyanique et cyanurique, et d'autres réactions, on pourrait poser la thèse, que la cyamélide est à considérer comme un produit d'addition de l'acide cyanurique normal et de l'acide cyanique 3 AzC . 3 OH et 3 (OC . AzH) ou 3 (AzC . OH). Mais on comprend qu'il peut exister davantage quantité d'isomères, p. e. le suivant:



Aussi la facilité (vitesse) de polymérisation de l'acide isocyanique (libre) en formant la cyamélide, rend peut-être cette formule de structure assez probable. Un corps d'une telle construction pourrait en tout cas réaliser en même temps la formation de l'acide isocyanique OCAzH et celle de l'acide cyanurique (3 AzC . 3 OH et 3 OC . 3 AzH).

Utrecht, 16 Juin 1887.

1) Voir: Recueil T. V, p. 93.
2) J. f. pr. Ch. N. F. Bd. 33, S. 116.

Explosion d'un tube contenant des cristaux de sulfate de protoxyde de chrome.

PAR J. M. VAN BEMMELEN.

Dans mon laboratoire se trouvaient, depuis une année environ, deux tubes scellés, remplis de ce sel, ($CrSO_4 . 7 H_2O$), qui a été décrit en premier lieu par M. MOISSAN [1]).

Il avait été préparé dans le laboratoire par M. VAN DER ZANDE, dans un appareil qui permît d'y faire à l'abri de l'air dans un courant d'acide carbonique successivement toutes les opérations nécessaires pour obtenir les cristaux à l'état pur et sec, en partant d'une solution de sesquichlorure de chrome (Cr_2Cl_6), à savoir: réduction, précipitation par l'acétate de soude, lavage, solution dans l'acide sulfurique, cristallisation, filtration, lavage, dessèchement, fermeture du tube final à la lampe.

Dans une première préparation les cristaux, d'abord d'un bleu magnifique, n'avaient pas encore été obtenus entièrement secs. J'avais aussi observé qu'ils prirent bientôt une teinte verte, qui devenait de plus en plus foncée. Le tube fut conservé à l'abri de la lumière directe, dans une armoire. Après une année un beau matin une forte explosion se fit

---

1) Annales de Chimie et de Physique [V] 25 p. 410.

entendre; le tube ainsi que le cylindre dans lequel il était placé avaient éclaté. Je me rendis immédiatement à l'armoire mais en l'ouvrant je n'observais aucune odeur d'acide sulfureux ou de produits dérivés de l'acide acétique. Le contenu du tube était devenu en un instant sirupeux; distillé avec de l'acide sulfurique dilué il ne donnait qu'une traceminime d'acide sulfureux (réaction avec l'amidon iodé).

Si l'explosion doit être attribuée à une haute pression, développée dans le tube, il faut admettre que l'eau qui adhérait encore aux cristaux a été très lentement décomposée, que l'oxygène a oxydé le protoxyde, que l'hydrogène est devenu libre, et que graduellement l'eau de cristallisation des parties oxydées du sel, redevenue libre, a pris part à la décomposition.

Le tube de la seconde préparation, contenant des cristaux mieux séchés, existe encore intact. Les cristaux bleus ont viré seulement légèrement au vert.

M. Moissan remarque: „Le sulfate ne décompose pas l'eau „à l'ébullition, mais s'il est en présence de l'acide acétique „provenant de l'acétate de protoxyde de chrome, employé „dans sa préparation, la liqueur devient verte. L'acide est „réduit, et le chrome peroxydé."

M. Moissan ne nous communique point de quelle manière il a constaté la réduction de l'acide acétique, qui certainement semble anormale.

Il ne me paraît nullement vraisemblable qu'une trace d'acide acétique, adhérant encore aux cristaux, peut avoir produit un gaz permanent dans le tube, suffisant pour causer une explosion. Une lente décomposition de l'eau semble être le seul moyen d'explication du phénomène, quoiqu'il soit encore douteux, si quelque agent provocateur, dans une dose minime, est nécessaire pour cette décomposition.

D'après M. Jörgensen (Journ. pr. Ch. 1884, Bd. 30, S. 1) une solution concentrée du protochlorure de chrome ammo-

niacal, en présence du salmiac, décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène. Dans notre cas la présence de l'ammoniaque est exclue (grâce au mode de préparation) à une trace près, qui peut être introduite par l'acide chlorhydrique qui a servi pour réduire le sesquichlorure de chrome et qui contient toujours des traces de chlorure d'ammonium.

Laboratoire de Chimie Inorganique
Leide, mai 1887. *de l'Université.*

Notice sur l'oxyde de Germanium.

PAR J. M. VAN BEMMELEN.

En poursuivant mes recherches sur les hydrates des oxydes métalliques, notamment sur ceux de l'acide silicique et de l'acide stannique, j'ai fait quelques observations sur l'oxyde de Germanium.

M. WINKLER [1]) mentionne, qu'il a obtenu un hydrate en faisant réagir l'eau sur le tétrachlorure, mais que cette substance est gélatineuse, et ne retient qu'une petite quantité d'eau après dessèchement.

séché sur l'acide sulfurique.	. . .	3.63 % H_2O
„ à 100°	„	3.19 „ „

J'étais frappé de ce que cette quantité, qui revient environ à la formule $GeO_2 . {}^1/_5 H_2O$, est la même que j'ai trouvée pour l'acide silicique [2]) dans les mêmes circonstances.

Ni l'acide silicique, ni l'acide stannique n'ont été obtenus jusqu'aujourd'hui dans un état d'hydrate défini, d'une composition constante, et de structure cristalline. On pouvait donc s'attendre à ce que l'oxyde de Germanium, précipité d'une solution alcaline par un acide fort, ou formé par l'action de l'eau sur le tétrachlorure, eût aussi une struc-

---

1) J. f. pr. Ch. [2] Bd. 34, S. 224.

2) Archives Neerlandaises 1880, T. XV, p. 330.

ture colloïdale et une composition indéfinie, analogue aux deux acides susdits.

La solubilité de l'oxyde dans l'eau est un fait remarquable. Il se pourrait, qu'un hydrate s'en déposât par l'évaporation.

M. WINKLER mentionne seulement qu'il a obtenu de cette manière une substance micro-cristalline. J'ai dissous environ 1 gramme d'oxyde anhydre pur, dans de l'eau, dans une capsule de platine, et je l'ai abandonné à l'évaporation spontanée à la température ordinaire. Après quelques semaines il s'était formé une croûte dure et adhérente à la paroi de la capsule, qui sous un microscope grossissant 700 fois se montrait sous la forme de cristaux trop petits pour en définir la forme (conformément à l'observation de M. WINKLER). Une portion de 383 mgr., sèchée sans délai par compression entre du papier buvard, ne perdit rien en poids, ni à l'air, ni dans un milieu sec., ni à 65°, ni à 100°, et seulement 3 mgr. par la calcination. C'était donc l'oxyde anhydre, cristallin, nullement hygroscopique. Il se comporte comme l'acide arsénieux.

L'oxyde de Germanium (preparé du sulfure) mis en contact avec l'acide sulfurique de la concentration de 4 mol. d'eau sur 1 mol. sec. H_2SO_4, n'en absorbe rien ni s'y dissout [1]), même en le chauffant avec l'acide sulfurique concentré. Au contraire l'oxyde de Germanium gélatineux, comme l'acide silicique et l'acide stannique, retient fortement une certaine quantité d'acide sulfurique.

Quoique l'oxyde de Germanium soit précipité de sa solu-

---

1) L'acide sulfurique contenait d'après deux déterminations:

$$\left.\begin{array}{l} 3.91 \text{ mol. } H_2O \\ 3.95 \text{ mol. } H_2O \end{array}\right\} \text{ sur 1 moléc. de } H_2SO_4$$

4 c.c. de cet acide furent agités continuellement avec 877 mgr. de GeO_2 dans un petit flacon bouché. Après deux jours la composition du liquide fut trouvée être encore $H_2SO_4 . 3.96\ H_2O$.

Le filtratum du sulfate de baryte, débarrassé de l'excès du chlorure de barium, et évaporé ne laissait qu'une trace insignifiante de résidu fixe.

tion alcaline par les acides dans un état colloïdal, il serait possible que l'acide carbonique agît autrement, et qu'on obtiendrait ainsi un hydrate défini, comme cela a lieu pour l'hydrate de l'alumine. Un gramme d'oxyde fut dissous dans une quantité suffisante de lessive de soude, et traité par un courant lent d'acide carbonique. Le précipité obtenu, observé sous le microscope, était amorphe. Il fut lavé avec une ample quantité d'eau froide, puis séché à l'air et pulverisé finement. Sa composition [1]) repondit à la formule:

sèché à l'air	$GeO_2 . {}^1/_5 Na_2O\ 1.8\ H_2O$
ensuite sur l'acide sulfur.	„ „ $1.0\ H_2O$
„ à 60° dans un courant d'air sec.	aucun changement.
„ à 100°	$GeO_2\ {}^1/_5 Na_2O . 0.4^8 H_2O$

Il ne contient point d'acide carbonique.

Entre 100° et 160° la perte en eau est petite et s'accomplit lentement (après un chauffement de 2 heures respectivement à 120°, 140° et 150°. Le reste de l'eau est expulsé à 160° et au-dessus. Une calcination à la lampe suffit. Un rouge vif n'occasionne plus de perte, quoique la soude produise un commencement de fusion.

On obtient donc aussi par l'acide carbonique un hydrate colloïdal. Il résulte de l'analyse, que même en tenant compte de la teneur en soude (Germanate de soude), l'hydrate retient plus d'eau dans un milieu sec à 60°, et encore à 100°, que l'hydrate dérivant du tétrachlorure. Pourtant, comme hydrate, elle a une composition indéfinie, et retient une

---

1) 0.5254 gr. servirent à la détermination de l'eau.
0.3515 „ „ „ „ „ „ la soude.

La soude fut déterminée en traitant la matière avec un volume connu (6 cc.) d'acide sulfurique pur, dilué de son volume d'eau (et qui ne laissait aucun résidu après évaporation). Après une agitation prolongée un volume déterminé du liquide entièrement clair fut évaporé et calciné. Le résidu de sulfate de soude fut pesé; pour contrôle j'y déterminai l'acide sulfurique. Son poids correspondait à celui du sulfate.

quantité indéfinie de base alcaline. Cette base n'en est lavée que très lentement et incomplètement, tout comme dans les acides silicique et stannique [1]).

Il reste douteux si un hydrate cristallin et défini de l'oxyde de Germanium peut se former, du moins à la température ordinaire.

Le Germanium prend place dans la quatrième série du tableau de M.M. Mendeléjeff et Lothar Meyer, entre le Silicium et l'Etain. Jusqu'à nos jours on n'a pas encore réussi à réaliser les conditions nécessaires pour obtenir des hydrates cristallins et d'une composition définie de ces éléments.

---

1) Voir mon Mémoire: Sur les combinaisons des hydrates silicique, stannique, métastannique, et du peroxyde de manganèse hydraté, avec les acides, les sels et les alcalis. J. f. pr. Ch. 1881 [2] Bd. 23, Seite 324.

EXTRAITS.

Réaction sur la narcéine [1],

PAR P. C. PLUGGE.

Une trace de narcéine, chauffée au bain-marie dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique dilué, produit une coloration d'un violet-rouge magnifique, qui passe au rouge-cerise quand on chauffe plus long temps. Si l'on ajoute après le refroidissement une trace d'acide azotique ou d'une solution d'azotite de potassium, on voit apparaître des stries d'un bleu-violet.

Aucun des autres alcaloïdes de l'opium ne produit ces phénomènes.

La sensibilité de cette réaction est telle qu'on peut encore décéler 0.000015 gr. de narcéine et elle est la même que celle de l'eau d'iode qui produit encore la coloration bleue avec cette quantité.

L'andromédotoxine et l'aconitine impure produisent une coloration analogue, mais elles la donnent aussi avec les acides phosphorique et chlorhydrique, ce que ne fait pas la narcéine.

1) HAAXMAN's Tijdschrift voor Pharmacie, Maart 1887.

Sur les principaux alcaloïdes de l'opium.

PAR P. C. PLUGGE [1])

L'auteur communique que les solutions de chromate de potassium, de sulfite de sodium, de phosphate ordinaire de sodium, d'arséniate de sodium (ainsi qu'une solution neutre de phosphate de sodium et de métaphosphate de sodium et les solutions légèrement alcalines d'hyposulfite et d'hypophosphite de sodium) ne précipitent point les solutions des chlorhydrates de morphine, de codéine et de thébaïne à $^1/_2$ — $1^1/_2$ $^0/_0$, tandis que les solutions de papavérine et de narcotine sont précipitées par les quatre premiers sels, même encore lorsqu'elles ne contiennent que 1 : 30000 de narcotine ou 1 : 5000 de papavérine; une solution de narcéine 1 : 400 n'est précipitée non plus. Le précipité est l'alcaloïde pur, mais pour atteindre ce résultat avec la papavérine il faut mélanger les solutions bouillantes.

La papavérine est encore précipitée d'une solution de 1 : 100 par des solutions concentrées d'azotate de potassium et de chlorure de sodium; dans le premier cas sous forme d'azotate.

Dans un mémoire suivant M. PLUGGE décrit quelques expériences concernant la réaction des chromates neutre et acide de potassium sur les six principaux alcaloïdes de l'opium dont voici les résultats:

Chromate neutre de potassium.

Narcotine. Elle est précipitée à l'état libre tant à froidqu'à chaud.

---

1) HAAXMAN'S Tijdschrift voor Pharmacie, Maart 1887.

Papavérine. A froid il se précipite un mélange de chromate et d'alcaloïde libre, à chaud seulement la papavérine libre.

Narcéïne. Une solution saturée à froid ne donne pas de précipité; à chaud il se précipite du chromate et de la narcéine libre.

Thébaïne. Elle produit le chromate neutre,

Codéïne. Elle produit le chromate neutre.

Morphine. Elle fournit un mélange de chromate et de morphine libre.

Dichromate de potassium.

Narcotine. Elle produit le dichromate.

Papavérine. Elle produit le dichromate.

Narcéïne. Elle produit le dichromate et la narcéïne libre.

Thébaïne. Elle produit le dichromate.

Codéïne. Elle ne produit le dichromate que dans certaines conditions [1]).

Morphine. Elle fournit un précipité brun sale de composition variable.

Dans un mémoire suivant M. Plugge décrit ses expériences concernant la réaction du ferro- et du ferricyanure de potassium sur les chlorhydrates des six alcaloïdes de l'opium et les résume ainsi.

Ferrocyanure de potassium.

Narcotine. Elle donne l'alcaloïde libre ou des mélanges de composition variable.

Papavérine. Elle donne le ferrocyanure.

---

1) Ces conditions sont: une solution de chlorhydrate de codéïne plus faible que 1 : 60, un dessèchement des cristaux obtenus, à la température ordinaire et à l'obscurité.

Narcéïne. Elle donne la narcéïne libre et l'acide ferrocyanhydrique libre.

Thébaïne. Elle donne le ferrocyanure.

Codéïne. Une solution de 1 : 70 n'est pas précipitée.

Morphine. Une solution de 1 : 60 n'est pas précipitée.

Ferricyanure de potassium.

Narcotine. Elle donne le ferricyanure.

Papavérine. Elle donne le ferricyanure.

Narcéïne. Elle donne la narcéïne et l'acide ferricyanhydrique libres.

Thébaïne. Elle donne le ferricyanure.

Codéïne. Une solution de 1 : 70 n'est pas précipitée.

Morphine. Une solution de 1 : 60 prend une coloration plus intense et dépose après quelque temps un précipité brun sale.

A. P. N. F.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Les uréides et leur réaction avec l'acide azotique réel.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

J'ai démontré, il y a quelques années [1]), que non seulement l'urée elle même, mais aussi tous ses dérivés méthyliques, sont facilement décomposés à la température ordinaire par l'acide azotique, ainsi que par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique [2]).

Ils se comportent envers ce réactif principalement comme les amides et les méthylamides des acides gras, c'est à dire qu'ils dégagent du protoxyde d'azote, mais l'acide amidoformique et ses dérivés méthyliques, qui doivent se former en même temps, se dédoublent pour la majeure partie, au moment où ils sont mis en liberté, en CO_2 et AzH_3 ou amines. Cependant les résultats acquis semblaient démontrer que les méthylurées sont attaquées de deux manières à la

1) Ce Recueil II, p. 96, 330; III, p. 216 et suiv.

2) Ce Recueil VI, p. 144.

fois [1]). C'est pourquoi je voulais examiner encore d'autres dérivés de l'urée, surtout ceux où un résidu acide remplace l'hydrogène, pour rechercher quelle influence d'autres groupes que les alkyles ont sur le caractère amidique de l'urée et par conséquent sur la réaction avec l'acide azotique.

Ce sont donc les acides uréidés et surtout les uréides que je voulais examiner. Chez les premiers la question dont il s'agissait est en d'autres termes celle-ci: lequel des deux atomes d'azote imprime principalement au corps le caractère d'amide? C'est la même question que j'ai traitée pour la méthylurée à laquelle on peut comparer les acides uréidés. Les uréides peut-être pourraient être comparées aux amides secondaires, comme la diacétamide, et être regardées comme des amides mixtes, c'est à dire de deux acides à la fois; par exemple l'acétylurée pourrait être amide mixte des acides acétique et amidoformique ou bien elle est amide de l'acide acétylamidoformique.

J'ai soumis 25 de ces corps à l'action de l'acide azotique, toujours dans le même appareil et autant que possible dans les mêmes circonstances. Je décrirai d'abord sommairement les résultats.

1°. Acide uréido-acétique (hydantoïque). Ce corps est immédiatement attaqué par l'acide azotique réel à la température ordinaire en dégageant des gaz; mais cela dure longtemps avant que la réaction soit complètement terminée.

0.1194 gr. ont donné en 8 jours 65 c.c. au lieu de 67.4.
0.1465 „ „ „ „ 3 „ 74.2 c.c. puis dans les 5 jours suivants encore 7 c.c.; donc en tout 81.2 c.c. au lieu de 82.1.

La durée de la réaction dépend beaucoup de la température; mais ce qui est essentiel c'est que presque le volume théorique des gaz est obtenu et que le mélange contient à peu près un volume de CO_2 sur deux de Az_2O.

---

1) Ce Rec. III, p. 230.

Ce résultat ressemble à celui que j'ai obtenu avec la méthylurée; si l'action de l'acide azotique avait porté seulement sur le groupe AzH_2 on aurait dû obtenir des volumes égaux de CO_2 et Az_2O et de la glycocolle, qui comme je l'ai communiqué [1]) ne donne pas de gaz avec l'acide azotique à la température ordinaire. S'il avait réagi seulement sur AzH on aurait dû obtenir des volumes égaux de CO_2 et de Az_2O plus de l'ammoniaque et de l'acide glycolique. L'acide azotique a donc réagi sur AzH_2 et sur AzH à la fois, ou il faudrait admettre que la glycocolle est attaquée à l'état naissant; ce qui ne serait pas impossible.

2°. Acéturéide (acétylurée). Ce corps est immédiatement attaqué par l'acide azotique avec production de gaz, qui se ralentit après deux heures et ne cesse qu'après un jour; la température a cependant une grande influence. La quantité des gaz dégagés correspond à une molécule de CO_2 et deux de Az_2O, par molécule de l'uréide. Cependant il semble qu'au commencement de la réaction le mélange contienne moins de Az_2O.

On pourrait déduire de ce résultat, que le groupe acétyle laisse intact la fonction d'amide de l'urée, de sorte que l'acéturéide serait l'amide de l'acide acétylamidoformique [2]), donnant du protoxyde d'azote, de l'eau et l'acide acétylamidoformique, qui se dédouble en CO_2 et acétamide, laquelle de nouveau donne du protoxyde d'azote, de l'eau et de l'acide acétique.

Il est cependant possible que, comme dans le cas précédent, une seconde réaction a lieu en même temps, car je n'ai pas toujours obtenu un volume de Az_2O exactement double de celui de CO_2. Il semble que cela dépend de la température.

Quoiqu'il en soit, le plus important pour le moment c'est que le corps est facilement décomposé avec dégagement de Az_2O.

1) Ce Rec. II, p. 338.

2) Bien entendu, qu'il se comporte comme tel envers l'acide azotique.

3°. Bromacéturéide (bromacétylurée). Ce corps est aussi facilement décomposé par l'acide azotique en fournissant un mélange de 1 vol. de CO_2 et 2 de Az_2O.

0.127 gr. ont donné 44.5 c.c. au lieu de 46.8.

La réaction est tout à fait analogue à celle de l'acéturéide.

4°. Acide oxalurique. Ce corps est immédiatement attaqué par l'acide azotique avec production de gaz; le dégagement n'ayant pas encore cessé au bout de 15 jours, on a interrompu l'expérience. 0.1865 gr. avaient donné jusque là 143 c.c. au lieu de 157. En 107.6 c.c. on a trouvé 54 c.c. de CO_2 et 38.4 de Az_2O; 15.2 se composaient d'un mélange de CO et d'azote. Au commencement de la réaction il semble se former plus d'oxyde de carbone que plus tard. Le corps est donc probablement transformé d'abord en Az_2O, H_2O, CO_2 et acide oxamique, qui comme je l'ai démontré [1]) est lentement décomposé avec production de CO, CO_2 et Az_2O.

5°. Biuret. Ce corps est immédiatement attaqué par l'acide azotique.

0.0468 gr. ont fourni en 3 heures 41 c.c. d'un mélange de CO_2 et de Az_2O en volumes égaux. Le calcul exige 40.4 c.c. s'il y a production de 2 moléc. de l'un et de l'autre gaz, par molécule de biuret, tandis qu'un atome d'azote produit de l'ammoniaque.

Le résultat est complètement conforme à celui qui est obtenu avec l'urée elle même. Le biuret est donc l'uréide de l'acide amidoformique ou l'amide de l'acide uréidoformique.

Le plus grand intérêt offrent les uréides internes, c'est à dire celles où le résidu de l'urée forme avec d'autres éléments ou groupes, un anneau d'atomes ou chaînon fermé.

Voici les résultats obtenus.

A. Uréides internes d'acides monobasiques.

1°. Hydantoïne. Un bel échantillon très pur, que je dois à la bonté de M. le prof. Mulder d'Utrecht, n'a fourni

---

1) Ce Rec. IV, p. 196.

aucune trace de gaz avec l'acide azotique réel à la température ordinaire. Sans aucun indice d'oxydation elle donne un dérivé nitré, qu'on obtient en quantité théorique en évaporant au bain-marie la solution acide. Ce dérivé sera décrit sous peu.

2°. Lactylurée (une des monométhylhydantoïnes). Ce corps n'a fourni aucune trace de gaz avec l'acide azotique dans les conditions décrites. Il donne quantitativement un dérivé nitré sur lequel je reviendrai sous peu [1]).

3°. Acétonylurée (une des diméthylhydantoïnes). Ce corps n'est pas du tout attaqué, ni changé par l'acide azotique dans les conditions décrites. On le retrouve intact en versant la solution acide dans l'eau, saturant par du carbonate de sodium et épuisant la solution par de l'éther.

B. Uréides internes d'acides bibasiques.

1°. Acide parabanique. Ce corps n'est nullement attaqué par l'acide azotique réel. Après un séjour de huit jours j'ai évaporé la solution au bain-marie et j'ai retrouvé complètement intact le corps employé; ainsi que le démontrait non seulement un dosage d'azote mais aussi toutes les réactions qualitatives.

2°. Acide diméthylparabanique (Cholestrophane). Ce corps n'est pas non plus attaqué par l'acide azotique dans les conditions décrites. En évaporant la solution j'ai retrouvé le corps complètement intact.

3°. Malonylurée (Acide barbiturique). Ce corps ne fournit pas trace de gaz avec l'acide azotique; il est simplement nitré, en formant la nitromalonylurée ou acide diliturique, qui fut aisément reconnu non seulement par l'analyse mais aussi par ses réactions connues et ses sels.

4°. Isosuccinuréide (Isosuccinylurée, une des monométhylmalonylurées). Ce corps fut préparé selon la

---

1) En préparant la lactylurée, j'ai obtenu en même temps deux autres corps, dont l'un a la composition de l'amide, l'autre celle du nitrile de l'acide uréidopropionique. Tous les deux sont décomposés par l'acide azotique avec production de CO_2 et Az_2O.

méthode indiquée par M. Grimaux pour la malonylurée. Soumis à l'action de l'acide azotique dans les conditions décrites, il n'a pas fourni de gaz, mais il donne un dérivé nitré, que je décrirai sous peu, en même temps que l'isosuccinuréide elle même.

5°. Diméthylmalonuréide. Ce corps fut préparé comme le précédent avec l'acide diméthylmalonique. Il n'est ni décomposé, ni changé par l'acide azotique dans les conditions décrites. Je l'ai retrouvé intact en versant la solution dans l'eau, ainsi que le démontraient un dosage d'azote, le point de fusion etc.

6°. Alloxane. Ce corps n'est pas attaqué par l'acide azotique à la température ordinaire.

On peut conclure de ces résultats que: lorsque le résidu de l'urée forme avec le résidu d'un acide, soit mono- soit bibasique, un chaînon fermé, le caractère amidique de l'urée envers l'acide azotique a complètement disparu, car aucun des corps renfermant ce chaînon n'a été décomposé.

Mais lorsque les deux résidus forment par leur union une chaîne ouverte le corps est immédiatement décomposé par l'acide azotique à la façon des amides des acides gras.

Cette conclusion se vérifie très nettement avec l'allantoïne, qui comme on le sait, contient deux résidus d'urée, dont l'un forme un chaînon fermé. Ce corps est immédiatement décomposé par l'acide azotique en fournissant du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique. La réaction est bientôt terminée; le volume des gaz dégagés est celui qui correspond à une molécule de CO_2 et deux de Az_2O par molécule de l'allantoïne; 0.3119 ont donné 131.9 c.c. au lieu de 131.6. Cependant quoique dans le mélange se trouve la quantité calculée de CO_2, celle de Az_2O est trop faible et ce qui manque se trouve remplacé par de l'azote. Ce résultat est analogue à celui qui est obtenu avec l'acide hydantoïque.

En tout cas il suffit pour démontrer que le chaînon fermé n'est pas décomposé, tandis que la chaîne ouverte est décomposée par l'acide azotique.

Dans les chaînons fermés, formés par des résidus d'acides, examinés jusqu'ici, se trouvait toujours au moins un groupe carbonyle et par conséquent la question se présentait si ce groupe est nécessaire pour faire disparaître le caractère amidique de l'urée ou si seule la formation d'un anneau d'atomes suffit à cela.

Pour résoudre cette question j'ai soumis l'éthylène carbamide $\begin{matrix} CH_2 - AzH \\ | \qquad >CO \\ CH_2 - AzH \end{matrix}$ de M.M. Fischer et Koch à l'action de l'acide azotique dans les conditions citées. Ce corps n'a fourni aucune trace de gaz, mais il est transformé immédiatement en un dérivé dinitré, peu soluble dans l'eau, que je décrirai sous peu.

L'éthylène-urée de M. Volhard ou éthylène dicarbamide $\begin{matrix} CH_2 - AzH - CO - AzH_2 \\ | \\ CH_2 - AzH - CO - AzH_2 \end{matrix}$, préparée avec le sulfate d'éthylènediamine et le cyanate de potassium, est immédiatement attaquée par l'acide azotique à la température ordinaire en fournissant un mélange de CO_2 et de Az_2O en volumes égaux et autant que la théorie en exige, c'est à dire deux molécules de chaque gaz par molécule de l'urée composée.

0.067 gr. ont fourni 40.4 c.c. au lieu de 40.9.

Ce résultat montre clairement que la simple formation d'un anneau d'atomes suffit pour enlever le caractère amidique, envers l'acide azotique, de l'urée.

Ce résultat se vérifie encore avec l'acétylène-urée (glycoluril), préparée avec le glyoxal. Ce corps aussi ne fournit aucune trace de gaz avec l'acide azotique, mais il est transformé en un dérivé dinitré, qui sera décrit sous peu.

Par cela il est démontré en même temps, que lorsque deux résidus de l'urée sont attachés à un même atome de

carbone, en formant avec d'autres atomes des chaînons fermés, le corps ainsi composé est encore stable envers l'acide azotique.

La question qui se présentait ensuite était celle-ci : lorsque dans le groupe d'atomes, formant avec le résidu de l'urée un chaînon fermé, se trouvent des atomes de carbone non saturés, l'uréide peut elle résister alors à l'action décomposante de l'acide azotique ?

Pour la résoudre j'ai examiné le méthyluracil. Ce corps n'a pas fourni de gaz avec l'acide azotique à la température ordinaire en 20 heures, mais, en versant la solution dans l'eau et en refroidissant, j'ai obtenu un dérivé nitré magnifiquement cristallisé, qui peu après fut décrit par M. Behrend ; ce savant l'avait obtenu au moyen d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

La conclusion de ce qui précède est donc que, lorsque l'urée forme avec une chaîne de deux ou de trois atomes de carbone un chaînon fermé, soit que ces atomes de carbone soient liés à de l'hydrogène ou à de l'oxygène, qu'ils soient saturés ou non, l'uréide qui en résulte n'est pas décomposée à la température ordinaire par l'acide azotique réel.

Il restait maintenant à rechercher si des corps dans lesquels le résidu de l'urée est uni à un groupe contenant plus que trois ou moins que deux atomes de carbone, en formant un chaînon fermé, résisteraient aussi à l'action décomposante de l'acide azotique.

A la première catégorie appartiendrait l'uréide interne de l'acide succinique ordinaire ; jusqu'ici je n'ai pas réussi à obtenir ce corps.

A la seconde appartient, selon l'opinion généralement admise, l'éthylidène-urée $CH_3.CH\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}>CO$. J'ai donc préparé ce corps, qui cependant est tellement instable que déjà par l'ébullition avec de l'eau il se transforme entièrement en aldéhyde et urée.

Si on l'ajoute à de l'acide azotique bien refroidi une vive

réaction se déclare immédiatement, accompagnée d'une oxydation, car le liquide se colore en bleu, en vert puis après quelque temps en jaune foncé; il se dégage un mélange de volumes presqu'égaux de CO_2 et de Az_2O mêlés à un peu d'azote. La solution versée dans l'eau et saturée par du carbonate de sodium fournit un liquide fortement coloré en rouge jaune, probablement parce qu'il s'est produit un hydrocarbure nitré.

La conclusion qu'il faudrait déduire de ce résultat est celle-ci: lorsque le résidu de l'urée forme avec un atome de carbone un chaînon fermé, le corps qui en résulte produit avec l'acide azotique un dérivé nitré instable, qui se dédouble en urée et un hydrocarbure nitré; l'urée étant décomposée ensuite de la manière connue.

Cependant il me semble que la structure de l'éthylidèneurée n'est pas aussi solidement établie que celle des autres composés que j'ai examinés. Je tâcherai sous peu de donner des preuves en faisant réagir les méthylurées, et surtout la diméthylurée non symétrique, sur l'aldéhyde dans les mêmes conditions.

Avant de terminer je fais remarquer que toutes les réactions décrites ne sont pas nouvelles, car quelques-unes ont été obtenues avant moi par l'emploi d'un acide azotique hydraté, p. e. la formation de la nitromalonylurée. Dans d'autres cas cependant, p. e. avec l'allantoïne, un acide azotique moins fort a donné de tout autres résultats. Afin donc que mes résultats soient vraiment comparables entr'eux j'ai exécuté toutes mes expériences dans les mêmes circonstances. J'avais en outre l'espoir qu'ils pourraient par là peut-être servir dans quelques cas pour éclaircir la structure d'uréides plus compliquées.

Du reste il est très probable que les mêmes réactions auront lieu avec l'emploi d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, ainsi que je l'ai déjà démontré pour l'urée et quelques-uns de ses dérivés [1]); la preuve en a été

---

1) Ce Rec. VI, 144.

aussi fournie par l'obtention du nitrométhyluracil avec ce mélange par M. Behrend.

J'ai enfin appliqué la réaction à l'acide urique. Deux échantillons, l'un préparé par moi même, l'autre par M. E. Mulder, mon collègue à Utrecht, fournirent le même résultat. Lorsqu'on l'ajoute à l'acide azotique on le voit se dissoudre en quelques instants: il se dégage un peu de chaleur, le liquide prend une teinte jaune et un dégagement de gaz commence, qui finit en deux heures.

0.1084 gr. donnèrent 14 c.c. CO_2 et 24 Az_2O avec 4 c.c. d'azote;

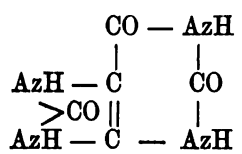
0.1130 gr. donnèrent 14.8 c.c. de CO_2 25.6 c.c. Az_2O et environ 4 c.c. d'azote.

Le second produit de la réaction, qu'on obtient en évaporant dans le vide l'acide azotique à la température ordinaire, est cristallisé, mais il n'a pas encore été suffisamment examiné.

Ce qui pour le moment suffit c'est que l'acide urique est facilement décomposé par l'acide azotique à la température ordinaire, en produisant une quantité d'acide carbonique et de protoxyde d'azote correspondant à une molécule d'urée par molécule d'acide urique.

Au premier abord ce résultat ne semble pas d'accord avec la formule que M. Medicus a donnée pour l'acide urique et qui a été confirmée par M. Fischer. Cependant il serait prématuré et non justifié de proposer déjà une autre formule que celle qui répond si bien à toutes les autres réactions de ce corps. En effet, si l'acide urique répond à la formule:

$$\begin{array}{rcccc} & & CO & - & AzH \\ & & | & & | \\ AzH & - & C & & CO \\ & >CO & \| & & | \\ AzH & - & C & - & AzH \end{array}$$



il présente quelque chose de particulier, qui pourrait être la cause de sa décomposition par l'acide azotique; c'est à dire qu'il contient le groupement $\begin{array}{l} C - AzH \\ \| \qquad >CO \\ C - AzH \end{array}$ et que c'est

juste ce groupement qui est attaqué. Jusqu'ici je n'ai pu me procurer un autre corps contenant le même groupement, à savoir deux atomes de carbone non saturés formant avec le résidu de l'urée un anneau.

La caffeine n'est attaquée que très lentement; en 18 heures je n'avais pu recueillir que 6 c.c. de gaz; après une huitaine de jours je n'avais pas encore la moitié de ce que le calcul exige pour une molécule d'urée par molécule de caffeine. Le mélange se composait de CO_2 et de Az_2O; le volume du second n'était pas tout à fait le double du premier.

La théobromine est, à ce qu'il paraît, encore plus lentement attaquée que la caffeine.

La xanthine a produit immédiatement des gaz; le liquide s'échauffe un peu et jaunit. Le dégagement de gaz continuait encore mais très lentement, après huit jours. Dans le premier j'ai recueilli 44 c.c. en tout j'avais obtenu 79 c.c. lorsque j'ai interrompu l'expérience, qui avait été faite avec 0.211 gr. de la matière, fournie dans le temps par H. Sittel de Heidelberg.

Je n'oserais pas affirmer que dans ce cas-ci je me suis servi d'un produit absolument pur; je communique donc ce résultat comme provisoire. 64 c.c. des gaz contenaient 16 c.c. CO_2 44 Az_2O et 4 c.c. d'azote.

Je continuerai ces expériences, qui déjà m'ont été beaucoup facilitées par la maison Dr. Volz et Oehme à Bruxelles, qui m'a fourni l'acide azotique réel à l'état pur, c'est à dire sensiblement incolore et d'un poids spécifique de 1.53 à 15° ne contenant pas de Az_2O_3 ni de Az_2O_4, en quantité appréciable.

Leide, Mai 1887.

L'influence des groupes d'atomes dits négatifs sur les propriétés des composés,

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Il résulte de mes travaux, concernant l'action de l'acide azotique sur les corps organiques, quelques considérations que j'ai complétées par des expériences et que je veux communiquer dans ce mémoire.

Il est connu que l'introduction des éléments ou des groupes dits négatifs dans une combinaison modifie quelquefois notablement les propriétés au moins de quelques-uns des atomes qu'elle renferme. Lorsqu'il s'agit de corps organiques cette influence se montre dans beaucoup de cas par une plus grande mobilité de l'hydrogène, lié à l'atome de carbone auquel se trouve attaché l'élément ou le groupe négatif. Cette mobilité de l'hydrogène consiste en ce qu'il est plus facile à remplacer soit par des éléments positifs tels que les métaux, soit par des éléments ou groupes négatifs, tels que les halogènes, le groupe AzO_2 etc.

Cette mobilité peut devenir telle que le corps réagit par exemple sur les bases et les oxydes en produisant de l'eau et un dérivé métallique, ou sur l'acide azotique en produisant de l'eau et un dérivé nitré.

On ne saurait dire que par l'introduction d'un élément ou d'un groupe négatif, le composé obtient un caractère plus négatif. Les expressions positif et négatif du reste

ne sont que relatives et le caractère positif ou négatif d'un corps dépend des substances qu'on fait réagir sur lui.

Les modifications, produites par l'introduction de groupes négatifs, sont quelquefois causées par différents groupes dans le même sens, quoiqu'avec une intensité différente; d'autres dépendent exclusivement des propriétés spécifiques de l'élément négatif introduit, d'autres encore sont la conséquence de la façon dont les atomes sont liés entre eux. Il va sans dire que plusieurs de ces causes peuvent agir simultanément.

En comparant entre elles ces modifications dans les cas les plus simples on pourrait peut-être arriver à une première évaluation de la grandeur relative de l'influence exercée par différents groupes et différents modes de liaison.

Ajoutons que par l'accumulation de groupes négatifs la stabilité du composé est tantôt augmentée, tantôt diminuée.

Tout ceci est assez connu de sorte que je n'aurai pas besoin de donner d'exemples pour le prouver; car on les rencontre partout, tant dans la chimie organique que dans la chimie inorganique. Je me bornerai donc aux exemples qui ressortent de mes propres travaux ou qui s'y rattachent plus spécialement.

I. Prenons d'abord la faculté qu'obtiennent quelquefois des atomes d'hydrogène liés au carbone de réagir sur l'acide azotique réel à la température ordinaire, de façon à produire de l'eau et à être remplacé par le groupe AzO_2.

Le méthane CH_4 ne réagit pas dans les conditions nommées, l'acide acétique $CH_3 . COOH$ non plus, mais l'acide malonique $CH_2(COOH)_2$ réagit immédiatement; le dérivé nitré qui devrait se produire n'étant pas stable dans ces conditions, on obtient ses produits de décomposition: un hydrocarbure nitré ou plutôt l'acide monobasique qui y correspond et de l'acide carbonique. On observe la même chose avec l'éthane $CH_3 . CH_3$, l'acide propionique $CH_3 . CH_2 . COOH$ et l'acide isosuccinique $CH_3 . CH . (COOH)_2$ et ainsi de suite pour les termes plus élevés; tous les dérivés monoalkyl-

substitués de l'acide malonique sont attaqués immediatement [1]).

Il paraît résulter de ces exemples que l'influence d'un groupe carboxyle COOH ne suffit pas pour donner aux atomes d'hydrogène, liés au même atome de carbone que lui, la faculté de réagir sur l'acide azotique à la température ordinaire [2]).

Il semble cependant que le groupe carbonyle CO puisse à lui seul exercer cette influence, puisque les acétones sont attaquées, en produisant des hydrocarbures nitrés, résultant peut-être de la décomposition du produit nitré primitif, instable dans ces conditions [3]).

Il semble donc que l'influence du groupe CO est diminuée lorsque celui-ci est lié au groupe OH. Elle n'est pas diminuée par un groupe CH_3 ainsi que le prouve l'acétone [4]).

Le cas où le groupe CO est lié à l'azote sera discuté tantôt; c'est celui des amides. Il paraît que l'influence de CO se porte alors principalement sur le groupe azoté.

En général on peut dire que l'influence de l'oxygène du groupe CO s'exerce sur les deux atomes ou les deux grou-

---

1) Ce Rec. III, 422 et IV 393.

2) Il est pourtant possible que la réaction se produise à une température plus élevée, ainsi qu'il paraît résulter des expériences de M. Bredt avec l'acide isobutyrique, qui lui aussi ne réagit pas à la température ordinaire.

3) Peut-être le groupe hydroxyle OH exerce-t-il déjà, quoique plus faiblement, une influence analogue dans les alcools et pourrait-on expliquer de la sorte les réactions secondaires qui se produiseut avec l'acide azotique et les alcools.

4) Peut-être non plus par un atome d'hydrogène; la formation du glyoxal avec l'aldéhyde ordinaire pourrait s'expliquer peut-être en admettant qu'il se forme d'abord une aldéhyde dinitrée $C^{H}_{(AzO_2)_2}$ — CHO qui est décomposée en $C^{H}_{O} . C^{H}_{O}$ et $2\,AzO_2H$. Ceci serait d'accord avec l'opinion de M. Chancel, que les hydrocarbures dinitrés sont décomposés par l'acide azotique. Ces cas cependant sont un peu compliqués parce qu'on a ici en même temps l'hydrogène, lié au groupe carbonyle lui même, qui en premier lieu subira son influence et parce que cette réaction a lieu avec un acide dilué. Le même cas se présente dans l'acide formique qui est décomposé par l'acide azotique réel à la température ordinaire.

pes, qui sont liés au groupe bivalent carbonyle, mais que cette influence est plus forte sur l'un des groupes que sur l'autre, même dans le cas où ces deux groupes sont égaux. P. e. dans l'acide acétique $CH_3 . CO . OH$ cette influence semble plus forte sur le groupe OH dit négatif, dans l'acétamide $CH_3 . CO . AzH_2$ elle semble plus forte sur AzH_2 dit positif. Dans l'acétone $CH_3 . CO . CH_3$ et l'urée $AzH_2 . CO . AzH_2$, où les deux groupes sont égaux, l'influence sur l'un des deux paraît plus forte que sur l'autre.

Mais revenons au cas où le groupe CO, par sa liaison avec OH, n'exerce plus assez d'influence sur des atomes d'hydrogène liés au même atome de carbone que lui, pour leur fournir la faculté de réagir à la température ordinaire sur l'acide azotique, donc celui de l'acide acétique.

La question se présente si d'autres groupes peuvent alors venir en aide? Ni le groupe AzH_2, ni CH_3 n'ont cette faculté, car ni la glycocolle $AzH_2 . CH_2 . CO . OH$ ni l'acide propionique $CH_3 . CH_2 . CO . OH$ ni l'acide isobutyrique $(CH_3)_2 . CH . CO . OH$ ne réagissent avec l'acide azotique à la température ordinaire [1]).

Un second groupe carboxyle attaché au même atome de carbone, comme dans l'acide malonique $CO_2H . CH_2 . CO_2H$ et ses dérivés monoalkyliques, produit cet effet. Il est nécessaire qu'il se trouve au même atome de carbone, ainsi que le démontre l'acide succinique, $CO_2H . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ qui n'est pas attaqué.

Dans le cas des acides acétoniques c'est le second groupe CO qui exerce cette influence; ainsi que le démontre l'acide lévulinique $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ qui est attaqué à la température ordinaire.

II. Prenons maintenant les exemples des corps où l'hydrogène qui réagit sur l'acide azotique est lié à l'azote.

Ni l'ammoniaque AzH_3, ni les amines primaires ou secon-

---

1) J'ai pourtant des raisons pour croire qu'il y en a parmi les termes plus élevés de cette série d'acides, qui sont attaqués déjà à la température ordinaire; j'y reviendrai plus tard.

daires, tels que $CH_3 . AzH_2$ et $(CH_3)_2AzH$, ne réagissent sur l'acide azotique à la température ordinaire; elles s'y combinent seulement [1]).

Cependant on peut communiquer à l'hydrogène lié à l'azote la faculté de réagir sur l'acide azotique, en attachant à l'azote un groupe CO [2]), comme c'est le cas dans les amides; l'acétamide $CH_3 . CO . AzH_2$ p. e. est attaquée immédiatement avec production d'acide acétique et de protoxyde d'azote; le dérivé nitré auquel on s'attendrait paraît instable dans ces conditions. Cependant il y a des cas où le dérivé nitré est stable, ce qui dépend des autres groupes d'atomes présents dans la molécule; cinq différents cas déjà de l'action de l'acide azotique sur les alkylamides ont été indiqués [3]).

L'influence d'un groupe CO semble suffire et lorsqu'on a attaché un second groupe CO à l'azote cette influence semble diminuée, ainsi qu'il résulte du fait que la diacétamide est moins facilement attaquée que l'acétamide. Mais il y a plus; lorsque les deux groupes CO liés au groupe AzH forment avec les autres atomes un chaînon fermé le corps n'est plus du tout décomposé par l'acide azotique. La succinimide p. e. $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > NH$ n'est pas décomposée. Sa solution dans l'acide azotique n'a pas dégagé de gaz en 4 jours; évaporée au bain-marie elle laissa la succinimide intacte, ainsi que le démontraient le point de fusion et un dosage d'azote.

---

1) Elles réagissent assez facilement sur l'acide azoteux en donnant de l'eau et un dérivé instable dans les deux premiers cas, stable dans le troisième. Il paraît donc que le groupe OH dans l'acide azotique est plus fortement lié au groupe négatif AzO_2, que dans l'acide azoteux au groupe AzO.

2) Le groupe SO_2 exerce aussi cette influence, ainsi qu'il résulte des expériences avec les méthylamides de l'acide sulfurique (Ce Rec. 3, 417 et 5, 274) et des acides sulfoniques. Et même il paraît que son influence est plus forte que celle de CO, puisqu'elle n'est pas autant diminuée par d'autres groupes, liés en même temps à SO_2. Pour le voir on n'a qu'à comparer l'action de l'acide azotique sur les méthylamides des acides phényl- et éthylsulfonique avec celle sur les méthylamides des acides benzoïque et acétique.

3) Ce Rec. VI, 140 et le mémoire suivant.

Le nombre des atomes de carbone formant avec le groupe AzH le chaînon fermé, exerce-t'il une influence? C'est une question qui sera examinée plus tard.

A la classe des amides appartiennent, comme on le sait, l'urée et ses dérivés; l'urée est décomposée par l'acide azotique à la température ordinaire de la même façon que les amides, en produisant du protoxyde d'azote; l'acide amidoformique se dédouble en CO_2 et AzH_3. Les dérivés de l'urée sont tous décomposés de la même façon, excepté dans le cas où le résidu de l'urée forme avec les autres atomes un chaînon fermé [1]).

Le groupe AzH que tous ces corps renferment est un groupe négatif, comparable sur beaucoup de points au groupe CO. On rencontre donc ici le même phénomène que tantôt pour la diacétamide et la succinimide.

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO \\ \qquad\quad > AzH \\ CH_3 . CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \qquad\quad > AzH \\ CH_2 - CO \end{array}$$

diacétamide. succinimide.

$$\begin{array}{l} CH_3 . AzH \\ \qquad\quad > CO \\ CH_3 . AzH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 - AzH \\ | \qquad\quad > CO \\ CH_2 - AzH \end{array}$$

diméthylurée sym. éthylènecarbamide.

La diméthylurée symétrique est moins facilement attaquée par l'acide azotique que l'urée elle même et que la monométhylurée, tandis que l'éthylènecarbamide, où le chaînon est fermé, n'est pas décomposée du tout [2]).

III. Au contraire dans ce cas et dans quelques autres on peut remarquer l'influence que le groupe AzH exerce sur les atomes d'hydrogène liés au même atome de carbone que lui, influence qui semble être plus grande que celle de CO; car tandis que ni l'acide succinique, ni son anhydride, ni l'imide ne sont changés par l'acide azotique, l'éthylènecar-

1) Voir le mémoire précédent.

2) J'examinerai prochainement si les urées contenant des résidus d'hydrocarbures plus élevés et renfermant par conséquent relativement moins d'hydrogène, sont encore attaquées ou non par l'acide azotique.

bamide fournit un dérivé dinitré en quantité théorique.

Tous ces corps renferment le groupe éthylène $CH_2 — CH_2$ ou deux groupes méthylène CH_2. Lorsque un de ces groupes dans la succinimide est substitué par AzH ou dans l'éthylène-carbamide par CO on a l'hydantoïne, qui donne un dérivé nitré.

Mais si l'on compare l'acétone qui est attaquée à la diméthylamine qui n'est pas attaquée (du moins à la température ordinaire) on arriverait à la conclusion que l'influence de AzH est plus faible que celle de CO. La présence simultanée de AzH et CO semble tantôt diminuer un peu l'influence de CO et augmenter celle de AzH, tantôt agir en sens inverse, ce qui dépend des autres groupes d'atomes qui se trouvent dans la molécule et de leur mode de liaison.

Comparons encore l'éthylidène-urée, en lui donnant la formule usitée, $CH_3 . CH{<}^{AzH}_{AzH}{>}CO$ avec la lactylurée $CH_3 — CH{<}^{AzH — CO}_{CO — AzH}$ et l'isosuccinuréide $CH_3 . CH{<}^{CO — AzH}_{CO — AzH}{>}CO$; tous ces corps renferment le groupe éthylidène. Ils produisent avec l'acide azotique un dérivé nitré dont cependant le premier seul n'est pas stable.

Le même cas s'est présenté pour l'acide isosuccinique, qui donne aussi un dérivé nitré instable. Il paraît donc que la stabilité du produit dépende non seulement du chaînon fermé mais aussi du nombre des atomes qui le forment.

D'autres exemples se sont présentés encore p. e. le glycoluril $CO{<}^{AzH — CH — AzH}_{AzH — CH — AzH}{>}CO$ qui donne un dérivé dinitré, l'hydantoïne $^{CH_2 — AzH}_{CO — AzH}{>}CO$ qui donne quantitativement la mononitrohydantoïne etc.

Le fait que l'hydantoïne et la lactylurée donnent un

dérivé nitré, tandis que l'acétonylurée $\begin{array}{l}(CH_3)_2 . C - AzH \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad >CO \\ \quad\quad\quad\quad CO - AzH\end{array}$ n'est pas changée par l'acide azotique à la température ordinaire, et celui que la malonylurée et l'isosuccinuréide fournissent un dérivé nitré, tandis que la diméthylmalonuréide $\begin{array}{l}CO - AzH \\ | \quad\quad \backslash \\ (CH_3)_2\, C \quad\quad CO \\ | \quad\quad /\\ CO - AzH\end{array}$ reste intacte, démontre assez que ce sont les atomes d'hydrogène liés au carbone qui réagissent dans ces cas sur l'acide azotique et non pas ceux qui sont liés à l'azote [1]).

Dans tous ces cas il y a plusieurs causes qui concourent peut-être à produire la faculté en question; entr'autres l'accumulation de groupes négatifs et même de différents groupes négatifs, qui sans doute exercent une influence l'un sur l'autre, ensuite la formation d'un chaînon fermé, donc la perte d'hydrogène, ce qui sans doute rend moins positif le résidu de l'hydrocarbure.

IV. Pour ce qui concerne l'azote entièrement lié au carbone, comme c'est le cas dans le groupe CAz, il paraît que son influence ne suffit pas pour fournir à des atomes d'hydrogène liés au carbone la faculté de réagir sur l'acide azotique à la température ordinaire. Selon des expériences provisoires de M. van Romburgh il semble que l'acide cyanhydrique ne réagit pas et je crois pouvoir dire la même chose de l'acétonitrile, car je n'ai pu trouver la nitroacétonitrile. J'examinerai prochainement encore d'autres cyanures, car il me semble que ces résultats pourraient jeter quelque lumière sur le fait étrange que la pyridine ne réagit pas sur l'acide azotique, tandis que la benzine le fait bien.

V. Le groupe CH enfin est un groupe peu positif, on pourrait même peut-être dire faiblement négatif. Sous l'influence d'autres groupes peu positifs ou négatifs il peut obtenir la

---

1) Voir pour ces exemples et quelques autres le mémoire précédent.

faculté de réagir sur l'acide azotique, comme c'est le cas dans l'acide isosuccinique etc. Mais comme on le sait et ainsi qu'il résulte encore des exemples donnés dans ce mémoire, l'accumulation de groupes négatifs agit tantôt en renforçant tantôt en affaiblissant leur influence.

Pourtant il serait possible que le groupe CH lui même (ainsi que AzH) exercât dans quelques cas sur des atomes d'hydrogène, liés au même atome de carbone que lui, une influence qui, aidée par un second groupe CH [1]), suffirait à donner à ces atomes d'hydrogène la faculté de réagir sur l'acide azotique.

On pourrait peut-être dire que dans la benzine où six groupes CH sont réunis, l'influence que ces groupes exercent l'un sur l'autre suffit pour donner à quelques-uns d'entr'eux la faculté de réagir sur l'acide azotique. Mais par l'introduction de groupes très négatifs tels que AzO_2 cette faculté disparaît de nouveau, car plus on en introduit plus la difficulté de réagir sur l'acide azotique augmente. Une influence analogue est exercée par d'autres groupes négatifs, tel que CO_2H.

Le même effet se produit aussi dans des cas plus simples, car la nitroéthane ne donne pas la dinitroéthane, ni celle-ci la trinitroéthane par l'acide azotique à la température ordinaire.

Dans la pyridine l'influence de Az, remplaçant un groupe CH, pourraît être telle que les groupes CH qui sont liés à l'azote ne peuvent plus influencer les autres suffisamment pour qu'ils puissent réagir sur l'acide azotique.

Les principaux résultats auxquels je suis arrivé sont analogues à ceux que M. Ostwald a obtenus dans ses expériences sur les acides etc. et qui sont communiqués ensemble dans le livre qu'il a publié sous le titre de: *Lehrbuch der allgemeinen Chemie T. II au Ch. V. Ein-*

---

1) Ou par un autre groupe négatif ou peu positif, ou par un certain mode de liaison:

fluss der Natur, Zusammensetzung und Konstitution der Stoffe auf ihre Affinitätseigenschaften.

Ajoutons avant de terminer encore quelques mots sur la faculté qú'obtient souvent l'hydrogène de réagir sur des oxydes et des bases, de façon à produire de l'eau et un dérivé métallique. Il a cette faculté entr'autres lorsqu'il est lié à un halogène, à l'oxygène ou à l'azote; lié au carbone il obtient cette faculté sous l'influence d'éléments ou de groupes négatifs, tels que CO, CAz, AzO_2 et peut-être quelquefois aussi sous l'influence de CH, comme dans l'acétylène. Mais à ce qu'il paraît, il faut quelquefois des groupes très négatifs et souvent même plus qu'un, pour lui fournir cette faculté [1]), qui cependant par l'accumulation de ces groupes peut aussi se perdre de nouveau, ainsi qu'il me semble que c'est le cas dans le polymère de l'acétylène, la benzine etc.

Cette faculté qui se montre facilement lorsque l'hydrogène est lui-même lié à l'élément négatif O ou Az, n'est cependant pas toujours égale; la liaison à l'oxygène et l'influence de groupes contenant l'oxygène lui fournit cette faculté à un plus haut degré que la liaison à l'azote ou l'influence de groupes contenant l'azote. La nature spéciale de l'élément négatif semble jouer ici un plus grand rôle que dans la réaction avec l'acide azotique.

C'est pourquoi il me semble que la faculté d'agir sur l'acide azotique, qui est plus facile à produire, et qui se produit dans beaucoup plus de cas, sera plus apte à répandre de la lumière dans des questions de cet ordre; quoique peut-être elle ne se prête pas si facilement à des mesures exactes.

Leide, Juin 1887.

---

1) Ce qui dépend des autres éléments et groupes, présents dans la molécule.

Les amides, les méthyl- et éthylamides des acides trichlor- et triméthylacétique et leur action avec l'acide azotique réel.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT ET E. A. KLOBBIE.

Dans le cours des recherches concernant l'action de l'acide azotique sur les amides et les alkylamides s'était présentée la question, si des atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone, suivant à celui qui porte l'azote, pourraient influencer la marche de la réaction. Pour résoudre cette question nous avons examiné les amides, les méthyl- et éthylamides des acides trichlor- et triméthylacétique.

Lorsque nous commençames ces recherches, de tous ces corps il n'était connu que la trichloracétamide, la trichloracététhylamide et la triméthylacétamide, cependant le point de fusion de cette dernière n'était pas indiqué. Par conséquent nous donnerons d'abord quelques renseignements sur la préparation et les propriétés de ces nouveaux corps.

Trichloracétméthylamide.

Lorsqu'on mêle le trichloracétate d'éthyle avec un petit excès d'une solution aqueuse de méthylamine contenant 30 %, il y a dégagement de chaleur et séparation de l'amide et la réaction paraît bientôt terminée. Lavée à l'eau, dans

laquelle elle est peu soluble, et recristallisée dans l'éther l'amide se présente sous la forme de cristaux blancs se fondant entre 105° et 106°.

Voici les résultats de l'analyse:

0.218 gr. fournirent 15.4 c.c. d'azote à 16° sous une pression de 752.2 m.m. à 8°.

0.2522 gr. fournirent 0.6163 gr. d'AgCl

0.2614 „ „ 0.0621 „ H_2O et 0.1969 gr. CO_2

donc:	trouvé		calculé
	20.54	C	20.40
	2.64	H	2.27
	60.45	Cl	60.34
	8.13	Az	7.93

Trichloracétdiméthylamide.

Elle fut préparée en faisant tomber goutte à goutte une solution éthérique de chlorure de trichloracétyle dans une solution éthérique de diméthylamine, bien refroidie à l'aide de glace et de sel, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange. Après quelques heures de repos à la température ordinaire, on filtra et lava à l'éther le chlorhydrate de diméthylamine; puis l'éther fut chassé par distillation au bain-marie. Le chlorhydrate fut dissous dans une très petite quantité d'eau et cette solution épuisée par l'éther, qui laissa après la distillation encore un peu de l'amide. Sous une pression de 755.5 mm. ce corps se distille entre 230 et 233°, mais à ce qu'il paraît, en se décomposant en partie.

C'est pourquoi il fut distillé dans le vide; après quelques distillations il se présentait sous la forme d'un liquide incolore, avec une odeur et une saveur de menthe. Le poids spécifique était de 1.441 à 15°. Refroidi à — 20° il ne se solidifiait pas; mais refroidi au moyen d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther il se solidifiait et le point de fusion fut trouvé à ± 12°. Il est peu soluble dans l'eau.

Voici les résultats de l'analyse:

0.4405 gr. fournirent 29.6 c.c. d'Az à 16° sous une pression de 755.5 mm.

0.2751 gr. fournirent 0.62 gr. AgCl

0.2905 „ „ 0.0881 gr. H_2O et 0.2716 gr. CO_2

donc:	trouvé		calculé
	25.49	C	25.19
	3.37	H	3.15
	55.76	Cl	55.9
	7.78	Az	7.35

Cette amide contenait encore une trace de chlorhydrate de diméthylamine, ce qui explique l'excès de carbone et d'azote.

Après une nouvelle distillation dans le vide 0.4683 gr. fournirent 0.1403 gr. H_2O et 0.4355 gr. CO_2; donc 25.36 % C et 3.33 % H. Une détermination de la densité de vapeur, selon la méthode de M. Hofmann, dans la vapeur d'aniline fournit le résultat suivant: 0.0307 gr. donnèrent 35.4 c.c. à 179°. Hauteur du baromètre 768.5 mm. à 18°. Hauteur de la colonne de mercure à retrancher 100 mm. de 20° et 535 mm. de 179°.

Donc:	trouvé	calculé
	6.68	6.60

Trichloracétdiéthylamide.

Ce corps fut préparé comme le précédent. Après quelques distillations dans le vide, il se solidifia en grands cristaux transparents, se fondant à 27°.

Cette amide a aussi une odeur de menthe mais moins prononcée que la diméthylamide. Elle est très peu soluble dans l'eau.

Voici les résultats de l'analyse:

0.2913 gr. fournirent 16.2 c.c. d'Az à 10° sous une pression de 772.7 mm. à 4°.

0.3086 gr. fournirent 0.6046 gr. AgCl

0.2518 „ „ 0.0993 „ H_2O et 0.3011 gr. CO_2

donc:	trouvé		calculé
	32.61	C	32.95
	4.38	H	4.57
	48.47	Cl	48.74
	6.76	Az	6.41

Quoique ce corps, même par la distillation dans le vide, subit une faible décomposition partielle, qui se trahit par une trace d'un résidu brun, nous avons tâché d'en déterminer la densité de vapeur, selon la méthode de M. HOFMANN, dans la vapeur d'aniline. En ne laissant la vapeur que peu de temps exposée à la température de 178° le résultat suivant fut obtenu:

matière 0.0282 gr. volume de vapeur 33.2 c.c. à 178° hauteur du baromètre 766.2 à 18°.5. Hauteur de la colonne de mercure à retrancher 100 mm. de 23° et 556 mm. de 178°.

Donc après réduction: trouvé 7.23 calculé 7.57.

Peu de temps après que nous eussions préparé ces corps, parut un mémoire de M. CH. CLOËZ [1]) dans lequel ce chimiste décrit la trichloracétdiméthylamide, obtenue par l'action de la triméthylamine [2]) sur l'acétone perchlorée, comme un corps cristallisé se fondant à 104° et se volatilisant à 195° en grandes aiguilles blanches. La trichloracétdiéthylamide, obtenue par l'action de la diéthylamine sur l'acétone perchlorée, fond selon le même savant à 90° et se volatilise presqu'aussitôt, en éprouvant une décomposition partielle.

Nous ne pouvons pas expliquer pour le moment ces différences énormes [3]), mais nous ajoutons que la trichloracétamide ainsi que la trichloracététhylamide que nous avons

1) Ann. d. Chim. et de Phys. 6e Sér. 9 p. 217.

2) Il nous semble que ceci est une faute d'imprimerie et doit être diméthylamine. Dans les chiffres de l'analyse de M. CLOËZ il doit s'être glissé aussi une petite erreur car 0.520 gr. AgCl sur 0.223 gr. de matière correspond à 57.68 % de Cl et non à 55.19.

3) Cependant il nous semble possible que ces corps puissent se polymériser à la façon de l'aldéhyde, du chloral, etc.

préparées, avaient les propriétés indiquées par les autres chimistes qui s'en sont occupés.

Triméthylacétamide.

L'acide triméthylacétique fut préparé par l'oxydation de la pinacoline. Son sel d'ammonium fut chauffé en tubes scellés entre 220° et 230°. L'amide recristallisée dans l'eau formait de longues et fines aiguilles se fondant entre 153° et 154° en se sublimant déjà au dessous de cette température. Elle distille à environ 212° sous une pression de 766.5 mm. à 18°.

Un dosage d'azote fait avec 0.2306 gr. fournit 26.9 c.c. d'azote à 14°.5 et sous une pression de 771 mm. à 9° donc: trouvé 13.88 % tandis que la théorie exige 13.86.

Une combustion faite avec 0.2465 gr. fournit 0.2412 gr. H_2O et 0.5343 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	59.11	C	59.40
	10.87	H	10.89

Triméthylacétméthylamide.

D'abord nous avons tâché d'obtenir ce corps en mélangeant l'éther méthylique de l'acide triméthylacétique avec une solution aqueuse de méthylamine, mais, même après deux jours, il nous semblait qu'aucune réaction n'avait eu lieu; de sorte que nous avons chauffé le mélange en vase clos à 150° durant 10—12 heures. Après ce temps les deux liquides s'étaient mêlés; le produit fut placé d'abord pendant quelques temps dans le vide, puis distillé. Ce qui passait entre 168 et 170° se solidifia et fut recristallisé dans l'essence de pétrole. Il se présentait sous la forme de minces aiguilles.

Un dosage d'azote et une combustion fournirent des chiffres qui correspondent assez bien à ceux qui sont exigés par le triméthylacétate acide de méthylamine $\{(CH_3)_3C.COOH\}_2AzH_2CH_3$.

Voici ces résultats:

0.2128 gr. fournirent 11.4 c.c. d'Az à 17° sous une pression de 766 mm. à 8°.

0.2407 gr. fournirent 12.6 c.c. d'Az à 18° et 765.6 mm. à 10°.

0.283 gr. fournirent 0.2717 gr. H_2O et 0.5843 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	56.31	C	56.17
	10.67	H	10.63
	6.26 et 6.08	Az	5.95

Ce corps se dissout très facilement dans l'eau, l'éther et l'alcool méthylique, peu dans l'essence de pétrole. Il attire l'humidité de l'air.

Sa solution dans l'eau est acide et sent l'amine lorsqu'on la sature par le carbonate de sodium. Le point d'ébullition, déterminé à nouveau avec le thermomètre entièrement dans les vapeurs, fut trouvé de 173—175° sous une pression de 750 mm. Le point de fusion est à ± 81°. L'un de nous [1]) ayant obtenu, il y a quelques années, l'acétate acide de diéthylamine, il en avait déterminé la densité de vapeur. C'est pourquoi nous avons tâché de déterminer aussi la densité de vapeur du triméthylacétate acide de méthylamine. Il résulte cependant des chiffres obtenus que ce dernier corps est déjà pour la majeure partie décomposé à une température peu au dessus de son point d'ébullition; ce qui est probablement causé parce que l'acide triméthylacétique est un acide très faible.

Voici les chiffres obtenus selon la méthode de M. Hofmann, dans la vapeur d'aniline, puisque, ni dans la vapeur d'eau, ni dans celle du toluène, ni dans celle du xylène il n'était possible de faire passer toute la substance à l'état de gaz.

Poids de la substance 0.0569 gr.; volume de vapeur 61.3 c.c. à 178°; pression barométrique 773.5 mm. à 17°; hauteur de la colonne de mercure à retrancher 100 mm. de 20° et 356 de 178°.

---

1) Ce Rec. 2 p. 332.

Donc après réduction trouvé 2.77 au lieu de 8.14.

Poids de la substance 0.0602 gr.; volume de vapeur 62.7 c.c. à 179°; press. bar. 766 m.m. à 18°; hauteur du mercure à retrancher 100 mm. de 25° et 339 m.m. de 179°.

Donc après réduction trouvé 2.87.

Selon la méthode de M. V. Meijer fut obtenu le résultat suivant, aussi dans la vapeur d'aniline.

Poids de la matière 0.0607 gr.; volume d'air recueilli sur l'eau 16.4 c.c. à 21° et sous une pression de 770 mm. à 20°. Donc trouvé 3.12 au lieu de 8.14. Si le sel eut été complètement dissocié le calcul exigerait 2.71, ce qui se rapproche beaucoup des chiffres obtenus selon la méthode précédente.

La méthode suivie pour l'obtention de la triméthylacétméthylamide ayant ainsi échoué, nous avons fait réagir le chlorure de l'acide triméthylacétique, dissous dans l'éther anhydre, sur la méthylamineégalement dissoute dans ce liquide.

Le produit, obtenu par la distillation de la solution éthérique, est solide. Il distille sous une pression de 759.1 mm. à 13° entre 203° et 204°.

La combustion du produit distillé fournit les résultats suivants:

0.2373 gr. donnèrent 0.247 gr. H_2O et 0.5412 CO_2

0.2219 „ „ 23.8 c.c. d'Az. à 19° sous une pression de 754 mm. à 13°.

Donc:	trouvé		calculé
	62.20	C	62.60
	11.56	H	11.30
	12.20	Az	12.18

La triméthylacétméthylamide est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se sublime déjà au dessous de son point de fusion, qui se trouve à 91°. Elle n'a aucune odeur.

Voici encore le résultat de deux déterminations de la densité de vapeur, selon la méthode de M. Hofmann, dans la vapeur d'aniline.

I. Poids de la matière 0.0549 gr.; volume de vapeur à

178° 65.5 c.c.; pression barométrique 763 mm. à 22°.5; hauteur du mercure à retrancher 100 mm. de 22°.5 et 412 mm. de 178°.

Donc trouvé 3.98 calculé 3.98.

II. Poids de la matière 0.060 gr.; volume de vapeur à 179° 54.9 c.c.; pression barométrique 766 mm. à 18°; hauteur du mercure à retrancher 100 mm. de 20° et 396 mm. de 179°.

Donc trouvé 3.94 calculé 3.98.

Triméthylacététhylamide.

Une solution aqueuse d'éthylamine semble ne pas réagir à froid sur l'éther méthylique de l'acide triméthylacétique; même dans plusieurs jours. Chauffé en matras clos au bain d'huile, le matras a éclaté après quelques heures.

Nous avons alors préparé l'éthylamide au moyen du chlorure et de l'amine en solution éthérique, et nous l'avons obtenue sous forme d'un corps bien cristallisé, se fondant à 49°. Elle distille sous une pression de 765 mm. à 17° entre 203° et 204°; donc sensiblement à la même température que la monométhylamide.

Voici les résultats de l'analyse:

0.2268 gr. donnèrent 20.8 c.c. d'azote à 10° sous une pression de 758 mm. à 0°.

0.304 gr. fournirent 0.3194 gr. H_2O et 7228 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	64.84	C	65.12
	11.67	H	11.63
	10.95	Az	10.85

Ce corps n'a aucune odeur. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Triméthylacétdiméthylamide.

Préparé au moyen du chlorure et de l'amine en solution éthérique et distillé quelques fois dans le vide, après avoir été débarrassé de toute trace de chlorhydrate de diméthyl-

amine au moyen d'une solution saturée de chlorure de sodium, ce corps se présentait sous la forme d'un liquide incolore, ne se solidifiant pas à — 17°, très soluble dans l'eau.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant: 0.2378 gr. donnèrent 22.3 c.c. à 18° sous une pression de 768.5 à 11°.

Donc: trouvé 10.93 % Az calculé 10.85.

Nous crûmes donc que le corps était pur et c'est ainsi qu'il a été soumis au traitement avec l'acide azotique.

En le distillant plus tard sous pression ordinaire, afin d'en pouvoir indiquer le point d'ébullition et le poids spécifique, nous remarquames qu'il bouillait d'une manière assez constante et distillait entre 185° et 186° sous une pression de 754 mm. à 13°. Le poids spécifique était de 0.912 à 17° C. Mais étant chauffé il se troublait avant de distiller et séparait, en arrivant très près du point d'ébullition, une goutte épaisse incolore, qui restait dans l'appareil après la distillation et ne se mêlait plus avec le liquide. Nous l'avons distillé plusieurs fois, mais toujours avec le même résultat.

Quoique le dosage d'azote eût donné un bon résultat nous avons dosé aussi le carbone et l'hydrogène pour nous assurer que le corps dont nous donnons le point d'ébullition et le poids spécifique fût aussi pur que possible. C'est ainsi que nous agissons presque toujours avec tous les corps nouveaux qui nous passent entre les mains. Mais les dosages du carbone et de l'hydrogène donnèrent toujours des chiffres trop bas et même il semblait que par des distillations répétées le résultat ne devint pas meilleur. Il nous semble bien étrange que ce corps se décomposerait à la distillation, mais nous ne pouvons presque pas admettre autre chose, puisqu'une impureté, provenant du mode de préparation et n'ayant pas d'influence sur la teneur en azote, nous semble exclue; le corps ne contenait pas trace de chlore.

Voici les résultats des dosages:

I.	0.2315	gr.	donnèrent	0.2318	gr.	H_2O	et	0.5267 gr.	CO_2
II.	0.2152	„	„	0.2188	„	„	„	0.4996 „	„
III.	0.3149	„	„	0.3196	„	„	„	0.7245 „	„

Donc:	trouvé			calculé
I.	II.	III.		
62.05	63.31	62.73	C	65.12
11.12	11.29	11.27	H	11.63

Triméthylacétdiéthylamide.

Ce corps fut préparé et purifié de la même manière que le précédent.

C'était un liquide incolore, soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool, avec une odeur ressemblant un peu celle de la menthe. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau à 0° qu'à la température ordinaire.

Le dosage d'azote fournit le résultat suivant 0.2421 gr. donnèrent 19.2 c.c. à 16°.5 sous une pression de 750.5 mm. à 7°. Donc: trouvé 9.10 % d'Az calculé 8.92.

C'est comme tel que nous l'avons employé pour la réaction avec l'acide azotique.

Plustard, afin de pouvoir donner le point d'ébullition et le poids spécifique, nous l'avons distillé à nouveau sous pression ordinaire. Le point d'ébullition était assez constant à 203° mais il présentait des phénomènes analogues à ceux que nous avions déjà observés avec la diméthylamide. Le poids spécifique était de 0.891 à 15°.

Ici aussi les dosages de carbone et d'hydrogène ont toujours donné des chiffres trop bas.

Des distillations répétées ne semblaient pas améliorer le produit.

Voici les résultats obtenus:

I. 0.2315 gr. donnèrent 0.2507 gr. H_2O et 0.5704 gr. CO_2
II. 0.2333 „ „ 0.2538 „ „ „ 0.5778 „ „

Donc:	trouvé			calculé
	I.	II.		
	67.20	67.54	C	68.78
	12.03	12.07	H	12.10

L'acide triméthylacétique est un acide très faible et il

nous semble, selon des expériences provisoires, que la préparation des alkylamides de cet acide, selon la méthode de M. Hofmann, ne donne qu'un rendement très faible, même en chauffant pendant un temps beaucoup plus long qu'il ne faut dans d'autres cas.

Passons maintenant à l'action de l'acide azotique.

La trichloracétamide est lentement attaquée à la température ordinaire; 0.224 gr. ont dégagé 29.1 c.c. de protoxyde d'azote; la théorie exige 30.7 c.c.

La trichloracétméthylamide est aussi lentement attaquée; cependant elle dégage du protoxyde d'azote. Si l'on verse la solution après quelques heures dans l'eau, il s'en précipite la partie de l'amide, qui n'est pas encore décomposée; ainsi que le point de fusion 105—106° et un dosage d'azote, qui fournit 8.14 %, le démontrèrent.

Avec un acide moins fort (de 1.5) il n'y avait pas de dégagement de chaleur en y dissolvant l'amide et on peut même chauffer jusqu'à ébullition sans décomposer notablement l'amide.

Un mélange d'acide azotique de 1.5 avec de l'acide sulfurique semblait n'avoir aucun effet, car en précipitant après 24 heures avec de l'eau glacée on réobtint le corps non attaqué.

Il semble donc qu'il faut l'acide azotique réel pour décomposer la méthylamide, et qu'il ne se forme pas de dérivé nitré.

La trichloracététhylamide aussi est lentement attaquée en dégageant du protoxyde d'azote; 0.4376 gr. ont donné 48.6 c.c.; la théorie exige 51.1 c.c.

Un acide moins fort n'a aucune action même à chaud et il semble que cette amide ne fournit pas de combinaison avec l'acide azotique, car il se produit un refroidissement lorsqu'on la dissout. Ici aussi l'on a dosé l'azote dans l'amide, bouillie avec l'acide azotique et séparée par l'eau; elle avait le point de fusion 75° et fournit 7.79 % d'azote.

La trichloracétdiméthylamide dissoute dans l'acide azotique réel ne dégage pas de gaz en 24 heures.

Lorsqu'on verse la solution dans l'eau il s'en sépare un liquide qui a toutes les propriétés du corps non attaqué, et duquel on n'a pu séparer aucune trace de nitrodiméthylamine; on n'a pas même réussi à en démontrer la présence; car en la traitant avec de la poudre de zinc et de l'acide acétique, la solution ne réduisit pas la liqueur de FEHLING.

Même en chauffant l'amide avec de l'acide azotique elle n'a pas été oxydée. Nous avons plusieurs fois répété ces expériences, mais jamais nous n'avons pu constater quelque décomposition de l'amide.

La trichloracétdiéthylamide ne dégage pas de gaz avec l'acide azotique réel en 24 heures. Par hasard l'appareil contenant la solution fut abandonné pendant quinze jours; dans ce temps le liquide s'était fortement coloré en jaune, exhalait une odeur de chlore et avait dégagé des gaz. Mais on n'a pu constater la formation de nitrodiéthylamine.

Il semble donc qu'on a ici un cinquième cas [1]) de l'action de l'acide azotique sur les alkylamides, à savoir celui où les monoalkylamides sont décomposées avec production de protoxyde d'azote, tandis que les dialkylamides ne sont pas attaquées.

La triméthylacétamide est immédiatement décomposée par l'acide azotique réel, à la température ordinaire, en dégageant du protoxyde d'azote, en proportion d'une molécule sur une molécule de l'amide.

La triméthylacétméthylamide est aussi immédiatement attaquée, mais exige plus de temps avant que la réaction soit finie. Elle a dégagé la quantité théorique de protoxyde d'azote.

La triméthylacététhylamide dégage aussi du protoxyde d'azote, mais la réaction n'était pas terminée au bout de 24 heures.

La triméthylacétdiméthylamide ne dégage pas de gaz avec l'acide azotique réel à la température ordi-

---

1) Ce Recueil 6 p. 148.

naire, même en 24 heures. Au bout de ce temps la solution fut versée dans l'eau, saturée par le carbonate de sodium, et épuisée par l'éther. Celui-ci laissa après la distillation un liquide qui par refroidissement déposa des cristaux ayant le point de fusion et les autres propriétés de la nitrodiméthylamine.

La triméthylacétdiéthylamide ne dégage pas de gaz avec l'acide azotique, même en 24 heures. La solution versée dans l'eau et saturée fut épuisée par l'éther, qui laissa après distillation un liquide, ayant l'odeur et la composition [1]) de la diéthylamide employée et dans lequel on n'a pu déceler qu'une faible trace peut-être de nitrodiéthylamine.

Nous n'attachons pas une très grande valeur à cette derniere observation parce que, même avec l'acétdiéthylamide, la quantité de nitrodiéthylamine qui se forme en 24 heures est minime. Nous espérons plustard commencer des expériences comparatives avec différents diéthylamides.

Il résulte de nos expériences avec les dérivés de l'acide triméthylacétique que des atomes d'hydrogène, liés à l'atome de carbone, suivant à celui qui porte l'azote, n'exercent aucune influence sur la marche de la réaction avec l'acide azotique, puisqu'on peut impunément les remplacer par des groupes d'un caractère analogue, tel que CH_3, sans entraver d'aucune façon la réaction.

Par nos expériences avec les dérivés de l'acide trichloracétique nous avons encore une fois démontré la grande influence qu'exerce le caractère du groupe lié au groupe CO.

---

1) 0.2854 gr. de matière donnèrent 0.3085 gr. H_2O et 0.700 gr. CO_2. Donc 66.89 % C et 12.01 % H.

Les méthyl- et éthylamides de l'acide heptylique,

PAR A. P. N. FRANCHIMONT ET E. A. KLOBBIE.

Puisque dans la réaction de l'acide azotique sur les alkylamides, le résidu de l'acide organique, que renferment ces dernières, exerce souvent une grande influence sur le résultat [1]) nous avons préparé les alkylamides susdites afin d'examiner si elles se comporteraient encore comme les dérivés analogues de l'acide acétique. Ces corps n'étant pas encore connus nous en donnerons d'abord la description.

Toutes les quatre ont été préparées et purifiées de la même manière. On a suivi la méthode qui a été indiquée par M. HOFMANN pour la préparation des amides. C'est à dire on a chauffé de l'acide heptylique (provenant de la fabrique de M. KAHLBAUM) présentant le point d'ébullition de l'acide normal, avec les amines en vases clos pendant 5 heures à 230°.

Après le chauffage le contenu des tubes était liquide et coloré en jaune. Il fut dissous dans l'éther et additionné de carbonate de potassium; après 24 heures on ajouta de l'eau pour dissoudre le sel potassique, on sépara la couche éthérée qui fut séchée par du carbonate de potassium. Après quelques heures (± 12) on filtra, on distilla l'éther et puis le résidu, qui cependant contenait encore de l'eau.

Toutes les quatre alkylamides sont à la température ordi-

---

1) Ce Recueil 6 p. 147.

naire des liquides incolores, d'une faible odeur non désagréable.

A la température ordinaire elles sont peu solubles dans l'eau, beaucoup moins qu'à 0°.

Monométhylamide heptylique.

Elle se présente sous la forme d'un liquide épais, d'une faible odeur; le poids spécifique à 15° est de 0.895; le point d'ébullition se trouve entre 265°.5 et 266°.5 sous une pression réduite à 0° de 758 mm., le mercure du thermomètre se trouvant entièrement dans les vapeurs. Refroidie à 0° elle se congèle et fond alors à 9°.

L'analyse fournit les résultats suivants:

0.2542 gr. donnèrent 21.3 c.c. d'azote à 15°.5 sous une pression de 764.5 mm. à 13°; 0.2714 gr. donnèrent 0.2965 gr. H_2O et 0.6659 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	66.91	C	67.13
	12.14	H	11.90
	9.85	Az	9.79

Monoéthylamide heptylique.

Elle bout entre 267°.5 et 268°.5 sous une pression de 767 mm. à 0°.

Son point de fusion se trouve entre 5° et 6°.

Voici les résultats de l'analyse:

0.2063 gr. donnèrent 16.3 c.c. d'azote à 16° sous une pression de 763.5 mm. à 0°.

0.212 gr. donnèrent 0.2337 gr. H_2O et 0.5319 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	68.43	C	68.78
	12.25	H	12.10
	9.25	Az	8.92

Diméthylamide heptylique.

Elle bout de 242°.5 à 243°.5 sous une pression de 758.5 mm.

à 0°. Elle ne se congèle pas à — 10°. Son poids spécifique à 15° est de 0.894.

L'analyse fournit les résultats suivants:

0.2412 gr. donnèrent 18.9 c.c. d'azote à 19° sous une pression de 762 mm. à 0°.

0.2647 gr. donnèrent 0.2926 gr. H_2O et 0.666 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	68.62	C	68.78
	12.28	H	12.10
	9.03	Az	8.92

Des quatre alkylamides heptyliques elle est la plus soluble dans l'eau.

Diéthylamide heptylique.

Elle bout de 257°.5 à 258°.5 sous une pression de 765 mm. à 0°. Elle ne se congèle pas à — 15°. Son poids spécifique est de 0.881 à 15°.

Voici les résultats de l'analyse:

0.2317 gr. donnèrent 16 c.c. d'azote à 23° sous une pression de 762 mm. à 0°.

0.3426 gr. donnèrent 0.3823 gr. H_2O et 0.8926 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	71.05	C	71.35
	12.40	H	12.43
	7.80	Az	7.56

Quant à l'action de l'acide azotique, les deux monalkylamides donnent immédiatement du protoxyde d'azote, l'éthylamide un peu plus lentement que la méthylamide; mais l'acide azotique se colore en même temps en jaune et il paraît qu'une seconde action a encore lieu, produisant probablement un hydrocarbure nitré.

La diméthylamide colore encore plus l'acide azotique et l'échauffe notablement; elle dégage alors un peu de gaz.

Après 24 heures on a versé la solution dans l'eau et on a saturé avec du carbonate de sodium. Il s'est séparé un

peu d'un liquide jaune, non soluble dans l'eau, qu'on a éliminé en filtrant la solution: c'est probablement l'hydrocarbure nitré. La solution filtrée fut épuisée par l'éther qui laissa après distillation la nitrodiméthylamine formée qu'on a reconnue à son point de fusion.

Quant à la diéthylamide elle est décomposée par l'acide azotique en mettant l'acide heptylique en liberté. Mais de même que dans les cas précédents l'acide azotique s'est fortement coloré en jaune même lorsqu'on évitait tout échauffement local. Après quelques heures la solution dégage du gaz mais même après quelques jours la quantité en est assez faible; versée dans l'eau et saturée elle sépare un peu d'un liquide jaune, peut-être un hydrocarbure nitré, que nous n'avons pas encore examiné.

Nous n'avons pas avec certitude pu démontrer la présence de la nitrodiéthylamine, mais comme nous l'avons déjà dit dans le mémoire précédent, nous n'attachons pas une grande valeur à cette expérience et nous nous proposons de faire plus tard une étude comparative de plusieurs diéthylamides.

Sur quelques nitramines dérivant de diamines alkylées aromatiques.

PAR P. VAN ROMBURGH.

(Communication provisoire).

I. Après avoir montré que la tétraméthylbenzidine en la traitant par l'acide azotique fumant donne naissance à une tétranitrodiphényldiméthyldinitramine: $C_6H_2(AzO_2)_2$ [1]), il m'a

$$\begin{array}{l} C_6H_2(AzO_2)_2 \\ | \qquad Az<\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix} \\ | \\ C_6H_2(AzO_2)_2 \\ \qquad Az<\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix} \end{array}$$

paru intéressant de comparer l'action de l'acide azotique sur des dérivés di- et triamidés de la benzine. Comme la tétraméthyl p a r a phénylènediamine ne m'a pas donné de résultats nets, je me suis préparé le dérivé m é t a, selon MM. WURSTER et MORLEY [2]). En le faisant bouillir avec l'acide azotique fumant on obtient un produit jaune pâle, qui recristallisé dans l'acétone donne des cristaux, ayant la composition d'une trinitrophénylènediméthyldinitramine $C_6H(AzO_2)_3\ (AzCH_3 . AzO_2)_2$. Ils se décomposent vers 205°; le mode de chauffage a une

---

1) Ce Rec. T. V, p. 243.
2) B.B. XII, p. 1814.

influence sensible sur le point de décomposition. Une lessive de potasse bouillante l'attaque en donnant de la méthylamine et une solution brun-rouge.

II. J'ai encore entrepris des recherches sur des nitramines contenant les groupes „nitramidoalkylé" attachés à divers noyaux benzéniques. J'ai choisi le tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol, le penta-ou hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol et la tétraméthyldiamidobenzophénone de M. Michler. Je décrirai brièvement les résultats obtenus avec le dernier produit. En le faisant bouillir avec l'acide azotique (1.48 ou même 1.40 P. S.) on obtient après refroidissement de la solution, des cristaux jaune pâle, qui chauffés pendant quelque temps au dessus de 200° commencent à se décomposer, ordinairement vers 210°. Exposés seulement pendant quelques secondes à une température de 220° ils restent intacts. L'analyse élémentaire du produit, lavé à l'eau et à l'alcool bouillants, a donné des résultats concordant avec la formule d'une tétranitrodiméthyldinitramido-benzophénone, probablement:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(AzO_2)_2 \\ | \\ CO \quad Az-\begin{matrix} CH_3 \\ AzO_2 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2(AzO_2)_2 \\ \qquad Az<\begin{matrix} CH_3 \\ AzO_2 \end{matrix} \end{array}$$

Trouvé:	35.07 C.	2.3 H.	22.21 Az.
	35.1	2.28	22.3
Théorie:	35.3	1.96	21.96

La potasse en solution diluée, bouillante la dédouble en donnant de la méthylamine. Le phénol bouillant lui fait perdre deux groupes nitro, en les remplaçant par l'hydrogène, donnant naissance à une tétranitrodiméthyldiamidobenzophénone.

$$\begin{array}{l} C_6H_2(AzO_2)_2 \\ | \quad AzH.CH_3 \\ CO \\ | \\ C_6H_2(AzO_2)_2 \\ \qquad AzH.CH_3 \end{array}$$

Trouvé:	42.83 C.	3.03 H.	20.26 Az.
	43.24	2.98	
Théorie:	42.86	2.85	20.—

Ce produit est coloré en jaune, il fond vers 225°, en se décomposant.

M. Baither annonce dans un des derniers numéros des Berl. Ber. (T. XX, p. 1735) avoir obtenu une trinitrodiméthylaniline, fondant à 201°, en traitant la tétraméthyldiamidothiobenzophénone avec l'acide azotique concentré bouillant. M. Breithaupt dans le laboratoire de M. V. Meyer avait déjà obtenu le même produit en traitant la tétraméthyldiamidobenzophénone avec l'acide azotique. La formation d'une trinitrodiméthylaniline avec l'acide azotique concentré bouillant me semble, après mes recherches sur les nitramines, un fait inattendu.

Actuellement on ne connaît qu'une seule trinitrodiméthylaniline, que j'ai décrite il y a quelques années et que j'ai obtenue en traitant le chlorure de picryle avec la diméthylamine. Depuis j'en ai préparé deux isomères [1]) par l'action à froid de l'acide azotique (P. S. 1.36) sur une dinitrodiméthylaniline fondant à 176°. En traitant à basse température la diméthylaniline dissoute dans un grand excès d'acide sulfurique avec la quantité calculée d'acide azotique, exigée pour la formation d'un dérivé dinitré, on obtient deux produits isomères ayant la composition d'une dinitrodiméthylaniline, l'un rouge fondant à 112°, l'autre jaune dont le point de fus. est à 176°. Jusqu'à présent j'ai pu déterminer la place d'un groupe nitro, parce que j'ai obtenu les mêmes produits en traitant la métanitrodiméthylaniline de M. Croll [2]) avec un acide azotique dilué (1.2 P. S.).

En faisant bouillir ces produits di- et trinitrés avec l'acide azotique fumant, on obtient des cristaux jaune pâle, dont l'analyse a rendu probable la composition:

$$C_6H\,(AzO_2)_3\,.\,OH\,.\,Az\,(CH_3\,.\,AzO_2).$$

---

1) L'un fondant á 196°, l'autre à 154°.

2) Berl. Ber. T. XIX.

Ils décomposent le carbonate de potassium, en donnant naissance à un sel, qui par un excès du carbonate se dépose sous forme d'une masse liquide; qui peu à peu se solidifie. Tous les produits cités ont été analysés. Je donnerai une communication plus détaillée de ces recherches immédiatement après les vacances.

Leide, 8 Juillet 1887.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence de divers dissolvants.

PAR G. J. W. BREMER.

Il y a quelque temps que j'ai écrit un mémoire sur ce sujet dans le „Maandblad voor Natuurwetenschappen, 11de jaargang, N°. 2, 18 April 1884," dont on trouve l'extrait dans ce Recueil III. p. 162 et p. 336.

J'y ai discuté les deux hypothèses, que l'on a posées pour expliquer la cause de la variabilité du pouvoir rotatoire spécifique, quand les matières actives sont dissoutes dans divers dissolvants. Quant à celle de M. LANDOLT, selon laquelle il est admis que la distance des atomes dans les molécules subit une variation, par suite de la différence entre l'attraction des molécules de la matière active et du dissolvant et celle de ces dernières entre elles, j'en ai dit:

„Il n'est pas à nier que l'on peut voir dans ceci la cause du phénomène cité et peut-être l'explication de M. LANDOLT

est-elle la meilleure qui puisse être donnée dans les exemples cités par lui" [1]).

Du reste j'ai dit que „l'on obtient dans plusieurs cas une explication naturelle du phénomène, si l'on attribue la cause de la variation du pouvoir rotatoire spécifique des matières dissoutes à une action chimique du dissolvant" [2]). J'ai encore énuméré les cas, qui me semblaient justifier cette opinion.

M. Richard Pribram vient de publier un mémoire [3]) dans lequel il croit avoir démontré que l'opinion, défendue par moi, est erronée, tandisque celle de M. Landolt s'accorderait avec les résultats de ses expériences.

Il remarque avec raison que, dans mon hypothèse, le pouvoir rotatoire spécifique des solutions tendrait à devenir constant, si la concentration allait en diminuant, car il est évident que toutes les molécules seraient hydratées si les solutions sont suffisamment étendues.

L'hypothèse de M. Landolt au contraire n'exigerait pas la constance du pouvoir rotatoire spécifique dans les solutions à faible concentration mais sur ce point il me semble qu'il est dans l'erreur.

A la vérité il faut que l'on accepte qu'une molécule de de la substance active ne subisse pas d'action d'une molécule du dissolvant, quand la distance entre elles dépasse certaines limites. Dans les solutions très étendues („à contration gazeuse"), on peut s'imaginer autour de chaque molécule de la substance active une sphère, décrite avec le rayon de cette distance limite. Cette sphère contient alors toutes les molécules du dissolvant, qui peuvent encore influencer efficacement la molecule considérée. Si la solution est diluée à un tel degré, que ces sphères ne se coupent nulle part, il faut que son pouvoir spécifique soit constant. Dès lors il résulte aussi de l'hypothèse de M. Landolt que le pou-

---

1) Maandblad l. cit. p. 20.
2) Maandblad l. cit. p. 20.
3) Berl. Ber. 20. p. 1840.

voir rotatoire spécifique d'une solution sera de moins en moins variable, si la concentration va en diminuant.

Il va sans dire que, si l'expérience montre incontestablement la variation continue du p. r. s. d'une solution, quelque étendue qu'elle soit, les deux hypothèses, celle de M. Landolt aussi bien que la mienne, ne pourraient plus servir à l'explication des phénomènes. Comme M. Pribram croit avoir démontré cette variabilité continuelle du p. r. s., il reste à savoir si les conclusions qu'il tire des résultats de ses expériences sont irréprochables.

Il s'est servi d'un polaristrobomètre à pénombre de Lippish, construit par Schmidt et Haensch à Berlin. Le tube à liquide a une longueur de 3.992 d.m. Comme exemple il donne une série de six observations, dont l'erreur moyenne est de $\pm$ 0.0107°.

Ses recherches s'étendent sur l'acide tartrique, la nicotine et le sucre de canne.

Quant à l'acide tartrique il s'en rapporte pour les solutions, qui contiennent plus de 5 pour 100 de substance active, aux recherches d'Arndtsen, qui a trouvé pour le rayon D:

$$(\alpha) = 1.950 + 0.1393\, q$$

q est la quantité d'eau dans 100 grammes de la solution.

Pour les solutions plus étendues il a lui-même déterminé le pouvoir rotatoire et il a obtenu les résultats suivants:

Expérience.	acide tartrique p	eau q	d_q^{20}	$(\alpha)_D^{20}$ $l = 3.999$ dm.	$(\alpha)_D^{20} = \frac{\alpha\ 100}{l.\ d.\ p.}$
I	4.7161	95.2832	1.01993	2.731°	14.198°
II	3.0893	96.9107	1.01254	1.785°	14.270°
III	2.2339	97.7661	1.00858	1.304°	14.472°
IV	1.2586	98.7414	1.00405	1.740°	14.651°
V	0.5771	99.4229	1.00098	0.360°	15.584°
VI	0.3471	99.6529	0.99986	0.226°	16.284°

Il dit que: „ces résultats démontrent que le p. r. s. de l'acide tartrique, dans les solutions les plus étendues, augmente toujours et en effet de la même manière régulière comme pour les solutions plus concentrées."

Or, le p. r. s. des solutions plus concentrées peut être représenté par la fonction linéaire d'ARNDTSEN; il faut donc examiner par la méthode des moindres carrés, si une équation semblable peut résumer les résultats de M. PRIBRAM.

On trouve $(\alpha) = -25.7094 + 0.41664\, q$.

Cette équation représente une ligne droite, qui forme avec l'axe des q un angle beaucoup plus grand que ne le fait celle, qui représente l'équation d'ARNDTSEN; c'est-à-dire que le p. r. s. de ces solutions diluées, augmenterait beaucoup plus vite que celui des solutions plus concentrées.

Cependant les expériences de M. PRIBRAM s'accordent assez mal avec les nombres déduits de cette formule, comme on le voit par ce tableau:

Expérience.	$(\alpha)_D^{20}$ observé.	$(\alpha)_D^{20}$ calculé.	Erreur.
I	14.198	13.799	+ 0.399
II	14.270	14.474	— 0.204
III	14.472	14.828	— 0.356
IV	14.651	15.233	— 0.582
V	15.584	15.515	+ 0.069
VI	16.284	15.611	+ 0.673

Ce tableau démontre aussi que les variations du p. r. s. telles qu'elles résultent des expériences de M. PRIBRAM, sont assez irrégulières, mais on le voit peut-être encore plus clairement, quand on calcule par la formule $(\alpha) = a + bq$ le coefficient b à toutes les expériences, en éliminant a toutes les fois entre deux équations consécutives.

On trouve alors:

Expériences.	$b = \frac{(\alpha')-(\alpha)}{q'-q}$
I—II	0.044
II—III	0.223
III—IV	0.183
IV—V	1.369
V—VI	3.043

J'espère que M. Pribram ne me prendra pas de mauvaise part la supposition que je fais à savoir que son instrument n'a pas encore donné la précision, qu'il en attendait.

Si l'on suppose que le p. r. s. de l'acide tartrique dans les solutions à concentration gazeuse, soit devenu constant en admettant, que la solution de l'expérience IV eût cette concentration (100 c.m.^{3} de l'acide tartrique en vapeur à la pression normale et à 0° pèsent 0.672 grammes) et que le p. r. s. déterminé par M. Pribram dans cette expérience soit absolument exact, on peut calculer les rotations du plan de polarisation, qui auraient été observées dans les expériences V et VI, et l'on trouve alors de petites différences avec les valeurs observées:

Expérience.	α_D^{20} observé.	α_D^{20} calculé.	Différence.
V	0.360°	0.339	0.021°
VI	0.226°	0.203	0.023°

Une différence de 0.02° doit décider, si le p. r. s. est devenu constant oui ou non. Il s'ensuit que l'on doit être bien convaincu de la précision de l'instrument, quand on ose décider la question avec ces donnés.

La nicotine se combine à l'eau avec développement de chaleur et M. Pribram lui-même accepte ici la formation d'hydrates. Cependant il a déterminé le p. r. s. de solutions

à concentration faible et il obtient des résultats bien contraires à ceux de M. Landolt. Celui-ci a trouvé, avec des solutions plus concentrées, que le p. r. s. décroît toujours, quand la concentration va en diminuant; d'abord il s'abaisse vite et puis plus lentement. La solution la plus étendue était de 8.9731 gr. de nicotine sur 91.0269 gr. d'eau. Une formule assez compliquée résume fort bien ses résultats. La solution la plus concentrée de M. Pribram est de 4.0289 gr. de nicotine sur 95.9711 gr. d'eau. Le p. r. s. de cette solution fut trouvé à 77.03°, tandisque la formule de M. Landolt donnerait 74.80°. D'après cette formule le p. r. s. des solutions plus faibles diminuerait encore; M. Pribram a observé un accroissement assez fort, comme on le voit bien clairement par ce tableau:

Expériences.	$b = \frac{(\alpha')-(\alpha)}{q'-q}$
I—II	0.417
II—III	0.600
III—IV	2.345

Cet accroissement du p. r. s., après l'abaissement continuel observé par M. Landolt, est bien surprenant.

Les expériences faites avec des solutions de sucre de canne servent à montrer une diminution continuelle du p. r. s. Avec la solution la plus concentrée (3.6589 pour 100 de sucre) est observé le p. r. s. 66.531°, avec la solution la plus étendue (0.2222 pour 100 de sucre) le p. r. s. 65.213°. La différence n'est pas considérable. En effet si l'on calcule les rotations, qui auraient été observées, en admettant pour toutes les solutions ce p. r. s. 66.531° de la solution la plus concentrée, on obtient:

Expérience.	α_D^{20} observé.	α_D^{20} calculé.	Différence.
II	5.486°	5.498°	0.012°
III	2.680°	2.701°	0.011°
IV	0.837°	0.851°	0.014°
V	0.579°	0.591°	0.012°

Les différences sont donc de 0.01° à 0.02°, de sorte que la conclusion que le p. r. s. du sucre de canne diminue continuellement, si les solutions sont de plus en plus diluées, repose sur l'opinion que ces différences ne peuvent pas être occasionnées par les erreurs des observations [1]).

Quoi qu'il en soit, je crois qu'il serait à désirer que de nouvelles expériences affirment les résultats de M. Pribram, avant qu'on les considère comme décisifs, et cela surtout puisque ces résultats ne s'accordent pas mieux avec l'hypothèse de M. Landolt qu'avec la mienne.

Du reste je désire exprimer que ces deux hypothèses ne s'excluent pas. Il est très vraisemblable que les deux influences, qui sont admises dans ces hypothèses, agissent simultanément, mais dans les cas, où le p. r. s. montre de fortes variations, l'action chimique l'emportera bien sur l'influence, que M. Landolt invoque exclusivement.

---

1) M. Tollens, qui a déterminé le p. r. s. des solutions de sucre de canne à diverses concentrations avec beaucoup de soin, est en doute si le p. r. s. dans les solutions étendues est encore variable. Il dit (Ber. d. D. Ch. Ges. 71. p. 1757): „Man sieht sofort.... dass die verdünnten Lösungen keine stärkere Drehung besitzen als die 10 procentigen, denn es sind resp. 66.168—66.499° für 1—5 procentige Lösungen gefunden gegen 66.454 bis 66.482° der 10 procentigen Lösungen, somit ist eher eine kleine Verminderung der Drehung constatirt als eine Vermehrung."

Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

---

§ 1. Principes de classification des équilibres chimiques hétérogènes.

C'est à M. VAN 'T HOFF que revient le mérite, d'avoir rélevé l'analogie entre le phénomène de la fusion et quelques transformations de corps solides en d'autres corps solides ou liquides, qui rentrent plus ou moins dans le domaine de la chimie. D'après lui ces „systèmes condensés" formeraient une nouvelle catégorie des équilibres chimiques, différente des équilibres homogènes et hétérogènes, caractérisée par le fait, que deux systèmes ne peuvent être en équilibre qu'à une témpérature distincte — le point de transition — au-dessus duquel seulement l'un des systèmes peut exister, l'autre au-dessous.

Ainsi qu'on le sait M. VAN 'T HOFF a appliqué cette manière de voir en premier lieu à la transformation du soufre rhombique en soufre monosymétrique (1884), et depuis l'année précédente il a communiqué de concert avec ses collaborateurs une série d'observations sur de tels points de transition dans la formation des sels doubles et dans la double décomposition, qui n'ont pas manqué de jeter une nouvelle lumière sur ces phénomènes.

Néanmoins, depuis longtemps j'ai nourri des scrupules sur la manière dont M. VAN 'T HOFF a développé ses idées, qui m'ont conduit à présenter quelques remarques critiques à l'occasion de mon étude sur „les points quadruples" dans l'équilibre des systèmes formés de deux corps [1]).

Je crois utile d'y revenir maintenant, parce qu'une notion claire de la signification des points de transition me semble être du plus haut intérêt, et que le sens attaché par M. VAN 'T HOFF au point de transition manque de clarté, surtout lorsqu'on considère ces points pour les systèmes formés de plus de deux corps.

C'est pourquoi je me propose de démontrer, qu'il est nécessaire de réserver le nom „point de transition" à des points singuliers dans les équilibres hétérogènes, qui présentent la plus grande analogie avec les points triples dans les équilibres physiques; et que de tels points ne se présentent pas exclusivement dans l'équilibre des systèmes condensés.

Il résultera de cette discussion que le trait distinctif de l'équilibre des systèmes condensés est l'absence de corps gazeux; mais que ces équilibres rentrent néanmoins dans la catégorie de l'équilibre hétérogène. Seulement c'est à tort que l'on a jusqu'ici voulu comparer tous les équilibres chimiques hétérogènes à l'équilibre physique de la vaporisation. L'équilibre des systèmes condensés, tout en appartenant à la catégorie de l'équilibre hétérogène, en présente une forme spéciale, qu'il est fort à propos de comparer à l'équilibre physique entre l'état solide et l'état liquide d'un même corps. On peut même aller plus loin, et distinguer parmi les exemples d'équilibre hétérogène, ceux qui présentent de l'analogie avec la volatilisation des corps solides, de ceux qu'il vaut mieux comparer à la vaporisation des liquides. Je veux faire ressortir l'utilité de cette division en donnant à ce point de vue un aperçu systématique des phénomènes

---

1) Voir Rec. V, p. 408—410.

de dissociation, c'est à dire de l'équilibre entre combinaison et décomposition [1]). Je fais précéder cette exposition à la discussion sur les points triples, qu'elle facilite beaucoup.

Le second principe, d'après lequel je veux classifier les phénomènes de la dissociation, est le degré d'hétérogénéité. En vérité les équilibres peuvent différer non seulement d'après l'état physique des corps qui y prennent part, mais encore d'après l'hétérogénéité plus ou moins complète, circonstance trop peu envisagée jusqu'ici.

Dans les équilibres des systèmes formés d'un seul corps, cette distinction n'est pas nécessaire, parce qu'on ne peut avoir un équilibre hétérogène qu'entre deux états différents de ce corps. Mais dans les systèmes formés de deux ou plusieurs corps la complexité devient plus grande. Ces corps pourront se combiner chimiquement, peut-être dans plus d'un rapport à l'état solide liquide ou gazeux, ou y être simplement mélangés dans des relations variables. Dans ces cas on juge le plus facilement du degré d'hétérogénéité du système, en comparant le nombre des corps constituants qui y entrent, avec le nombre des phases coexistantes.

Je prends l'expression „phase" dans le sens, que M. Gibbs lui a donné, pour désigner les différents complexes hétérogènes dans lesquels entrent un ou plusieurs des corps du système, soit à l'état de combinaison définie, soit en proportions variables. Ces phases peuvent différer soit par l'état (solide, liquide, gazeux) soit par la composition, pour ce qui concerne les états solides et liquides, dans lesquels deux ou plusieurs complexes peuvent coexister non mélangés.

M. Gibbs a démontré [2]) qu'un état d'équilibre parfaitement défini existe, lorsqu'on a $n + 1$ phases de n corps. Dans ce cas la composition des phases liquides et de la phase ga-

---

1) Je laisse donc de côté les phénomènes d'équilibre dans la double décomposition.

2) Trans. Connect. Acad. T. III, 152.

zeuse, de même que la pression, sont indépendantes de la relation des quantités des corps constituants, aussi longtemps qu'on a une quantité quelconque de chaque phase et que la température reste constante.

On peut s'en convaincre par un raisonnement fort simple, que je dois à M. VAN DER WAALS. Prenons le cas de deux corps et trois phases. Soient donnés les rapports des deux corps dans les trois phases: $1 : a$, $1 : b$, $1 : c$.

On pourra toujours prendre de deux phases des quantités telles, que le rapport des quantités des deux corps constituants, contenues dans ces deux phases ensemble, soit le même que celui qui existe dans la troisième phase.

Prenons p. e. des quantités $p + p a$ de la première et $q + q b$ de la deuxième phase. Si l'on choisit les valeurs p et q telles que

$$p + q = r \; (1) \text{ et } p a + q b = r c \; (2)$$

on pourra mélanger ces deux phases à température constante, et obtenir ainsi une quantité $r + rc$ de la troisième phase, si on porte ce mélange également à la même pression. Les équations (1) et (2) donneront des valeurs entièrement définies pour p et q. Les signes de p et de q seront égaux ou différents, selon que la valeur de c est située entre a et b ou non.

On obtiendrait de la même manière n équations pour un système de n corps dans $n + 1$ phases. On en déduirait les quantités qu'on aurait à prendre de chacune de n phases pour former ensemble une nouvelle quantité de la $n + 1^{\text{ière}}$. Ici encore quelques-unes de ces quantités pourront être négatives. C'est-à-dire, que pour faire accroître la quantité d'une des phases, une ou plusieurs autres phases s'augmenteront en même temps, aux dépens des autres. Une telle transformation se produira toujours d'elle-même, si l'on varie le volume d'un système de $n + 1$ phases à température constante. La pression, changée au premier moment, se rétablira par une transformation des $n + 1$ phases dans le sens convenable.

La coexistence de $n+1$ phases est donc la condition nécessaire et suffisante [1]) pour avoir, à température constante, un état d'équilibre, dans lequel la pression et la composition des phases liquides et gazeuses restent constantes, indépendant du volume.

Je veux nommer cet état d'équilibre: l'equilibre hétérogène complet.

---

1) Il peut arriver que toutes les phases ne contiennent pas chacun des corps constituants. C'est même le cas le plus fréquent, qui se présente entre autres dans les exemples suivants:

(1) $CaO . CO_2 \rightleftarrows CaO + CO_2$

(2) $AzH_4Br . 3\,AzH_3 \rightleftarrows AzH_4Br \approx (3-x)\,AzH_3 + x\,AzH_3$

(3) $SO_2 \approx x\,H_2O \rightleftarrows \underbrace{SO_2 + y\,H_2O}_{\text{gazeux}} + \underbrace{(y-x)\,H_2O}_{\text{solide}}.$

Dans le premier exemple les deux corps n'existent que dans une des phases solides; dans le second exemple dans les phases solide et liquide; dans le troisième l'exemple dans les phases liquide et gazeuse.

Cependant, si les corps constituants se trouvent ensemble dans une des phases, on aura encore besoin des $n+1$ phases pour la transformation à température constante en variant le volume.

Si, au contraire les n corps constituants ne sont renfermés ensemble dans aucune des phases, il sera possible de choisir quelques-unes de ces phases, renfermant moins de n corps, qui formeront ensemble un équilibre hétérogène complet, tandis que les phases restantes n'y prennent part et pourront donc être envisagées comme corps étrangers.

L'existence de $n+1$ phases n'est pas nécessaire pour l'établissement d'un équilibre hétérogène complet, s'il y en a entre ces phases deux de composition égale. Alors ces deux phases pourront se transformer l'une dans l'autre sans le concours des autres phases. C'est ce qui arrive p. e. pour quelques hydrates de gaz solides, en équilibre avec une solution aqueuse et une phase gazeuse, au moment où la solution a acquis la même composition que l'hydrate ($HBr . 2\,H_2O$ à $-11°.3$). A cette température l'équilibre est indépendant de la phase gazeuse. Les phases solide et liquide se transforment tout comme un corps simple.

Un autre exemple, dans lequel on rencontre cette particularité à chaque température, se trouve dans l'équilibre entre une solution saline, la glace et la vapeur d'eau. Ici les phases solide et gazeuse ont toujours la même composition, et leur équilibre n'est donc pas altéré par la présence de la dissolution saline.

Voyez encore la sublimation des composés binaires p. 274.

Quant à la manière dont cet équilibre se déplace avec la température, M. Gibbs a démontré que la pression varie selon la même loi thermodynamique qui régit les équilibres physiques hétérogènes. En vérité celles-ci ne représentent que le cas le plus simple de l'équilibre hétérogène complet (deux phases d'un seul corps, $n = 1$).

Quant à la variation de composition qu'éprouvent les phases liquides et gazeuse, en variant la température, elle est encore loin de pouvoir être formulée d'une manière générale.

M. van der Waals a fait un premier pas dans cette direction, en déduisant de la thermodynamique une formule [1]) pour la variation de composition d'une phase liquide renfermant deux corps, pour le cas spécial qu'elle se trouve en équilibre avec une phase solide et une gazeuse, et que cette dernière ne renferme qu'un des corps constituants.

L'équilibre hétérogène incomplet se rencontre si l'on a n corps dans moins de $n + 1$ phases. On y arrive de l'équilibre complet en supprimant une ou plusieurs des phases, ou bien si elles disparaissent à cause d'un changement de température ou de pression.

Alors l'équilibre à température constante, n'est plus indépendant du volume. Il ne sera plus possible de faire accroître les quantités de quelques phases en prenant des quantités définies des autres, sans variation de composition de quelques unes. Si l'on provoque donc un changement de volume à température constante, il y aura transformation, mais accompagnée d'une variation de composition des phases liquides et gazeuse; variation qui impliquera en même temps une variation de la pression.

L'étude approfondie de tels équilibres ferait donc connaître pour chaque phase à composition variable, une relation telle que:

$$f(a, b, c \ldots\ldots p) = k;$$

---

1) Voir, ce Rec. T. V, 341.

dans laquelle a, b, c... représentent les quantités des corps constituants du système, et p la pression.

L'étude de ces équilibres hétérogènes incomplets n'est que peu avancée. En partant soit de la théorie des vitesses de réaction, soit de la thermodynamique, plusieurs auteurs sont arrivés à une même formule pour le cas simple qu'une phase gazeuse n'est en équilibre qu'avec un ou plusieurs corps solides. C'est la relation connue:

$$k = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdots}{p_3^{n_3} \cdot p_4^{n_4} \cdots}$$

dans laquelle $p_1 p_2 \ldots$ et $p_3 p_4 \ldots$ représentent les pressions partielles des corps gazeux qui réagissent et de leurs produits de réaction, et $n_1 n_2$ etc. les nombres des molécules de chaque corps, qui prennent part à la réaction. Encore cette relation pour l'équilibre à température constante suppose t-elle que les corps solides n'ont que des tensions maxima insignifiantes.

M. VAN 'T HOFF a déduit une formule analogue:

$$K = \frac{C_1^{n_1 i_1} C_2^{n_2 i_2} \cdots}{C_3^{n_3 i_3} C_4^{n_4 i_4} \cdots}$$

pour le cas spécial qu'une seule phase liquide (solution aqueuse) n'est en équilibre qu'avec des corps solides, et avec la restriction analogue, que les corps solides sont peu solubles.

Il a démontré ensuite que pour les systèmes gazeux et dissous dilués, l'influence de la température sur la grandeur K [1]) peut se représenter par l'équation:

$$\frac{d \ln K}{d t} = \frac{Q}{2 T^2}.$$

Dans ces formules le nombre des variables dans l'équation

1) Il résulterait de cette équation entre autres que pour les combinaisons gazeuses exothermiques le degré de dissociation augmente avec la température, tandis que pour les combinaisons endothermiques (Q négatif) le degré de combinaison augmenterait.

Récemment M. DUHEM, dans un livre intéressant (Le potentiel thermo-

pour K est égal au nombre des corps, qui dans la phase gazeuse ou liquide existent à l'état non saturé.

On verra dans l'aperçu suivant, qu'on arrive au même résultat, en comparant le nombre des corps constituants avec celui des phases coexistantes. Pour chaque phase qui disparaît, il apparaît une nouvelle variable dans la relation de l'équilibre à température constante.

A mesure que le nombre des phases diminue, l'équilibre hétérogène devient de plus en plus incomplet, jusqu'à ce qu'on obtienne l'équilibre homogène, au moment qu'il ne reste qu'une seule phase liquide ou gazeuse.

Ainsi l'équilibre homogène et l'équilibre hétérogène complet ne sont que des états extrêmes, entre lesquels il y a toute une série d'états intermédiaires en nombre d'autant plus grand, qu'il y a plus de corps constituants.

Dans l'aperçu suivant des phénomènes de dissociation je me propose donc de classifier les cas étudiés, d'abord d'après l'état physique des phases coexistantes en trois divisions, qui sont comparables à une des trois formes de l'équilibre physique hétérogène, qu'on peut exprimer par les symboles suivants:

solide $\rightleftarrows$ vapeur liquide $\rightleftarrows$ vapeur solide $\rightleftarrows$ liquide.

Dans chaque division je veux distinguer encore les exemples d'après le nombre des corps qui entrent dans l'équilibre, et puis encore d'après le degré d'hétérogénéité, indiqué par le nombre des phases coexistantes.

---

dynamique), a repris la formule originelle de M. GIBBS, dont celle de M. VAN 'T HOFF est une simplification — et en lui donnant une forme nouvelle, a démontré que dans certains cas l'influence de la température ne fait pas varier le degré de dissociation d'une manière continue.

Notamment il trouve que pour les combinaisons gazeuses endothermiques, formées d'éléments gazeux avec condensation (l. c. page 65), et pour de telles combinaisons, formées d'un élément solide ou liquide et d'un élément gazeux (l. c. page 93) — il existe une température déterminée, à laquelle la quantité du composé formé atteint un maximum, et au-dessus de laquelle le poids du composé décroît continuellement. Cette dernière conclusion se réalise dans le cas de l'acide sélenhydrique.

§ 2. Première forme d'équilibre hétérogène. Volatilisation et équilibres chimiques analogues.

Ce n'est que depuis peu de temps qu'on a obtenu des valeurs numériques pour la volatilisation [1]) de quelques corps solides (glace, benzol, camphre, naphtaline etc.) dans les expériences de MM. Ramsay et Young [2]) et de M. Fischer [3]), par lesquelles a été confirmée l'analogie complète avec la vaporisation des liquides, en ce qu'il existe une tension constante à température constante, et que l'accroissemeut de la tension avec la température suit la même loi, qu'on peut traduire ainsi:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{Q}{dv} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dans laquelle Q représente la chaleur de volatilisation exprimée en KGM pour 1 K⁰ ou 1 mol. de substance, d v l'accroissement du volume, qui, en négligeant le volume du corps solide, dévient égal au volume v de la vapeur. En prenant les valeurs de Q et de d v pour une quantité moléculaire, pour laquelle $pv = RT$, on peut la transformer ainsi:

$$\frac{d\,lp}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Il conviendra de comparer dorénavant avec ce phénomène physique les équilibres chimiques hétérogènes, dans lesquels il ne s'agit que de corps solides et de gaz; c'est à dire la vaste majorité des cas de dissociation étudiés jusqu'ici.

La comparaison de ces phénomènes avec la vaporisation d'après l'exemple de M. Saint-Claire-Déville, datant d'un

---

1) Je veux réserver l'expression „volatilisation" pour la transformation d'un corps solide en vapeur.

2) Phil. Trans. 1884 Part. II, p. 461. Résumé: Zeitschr. phys. chimie 1887 p. 241.

3) Wied. Annal. 1886, p. 440.

temps où l'équilibre de la volatilisation n'était pas encore étudié, n'a plus de raison d'être aujourd'hui.

I. SYSTÈMES FORMÉS D'UN SEUL CORPS.

Ici se placent les transformations isomériques ou polymériques des corps qui peuvent prendre l'état gazeux. Tels sont le paracyanogène, le phosphore rouge, l'acide cyanurique et la cyamélide. L'analogie de ces transformations avec la volatilisation est si étroite, qu'on a peine à trouver encore des différences qui donneraient le droit de les regarder comme des phénomènes chimiques. M.M. TROOST et HAUTEFEUILLE [1]) avaient indiqué ces deux particularités: que la tension de transformation se distingue de la tension maximum du même corps dans l'état liquide à la même température, et qu'elle s'établit beaucoup plus lentement. La lenteur dans l'établissement de l'équilibre, quoique observée dans la plupart des cas d'équilibre chimique, ne peut guère être invoquée comme preuve concluante; parce qu'elle dépend beaucoup de la température et n'est pas un phénomène général.

La différence entre la tension de transformation du corps solide et la tension du même corps dans l'état liquide, phénomène étranger lorsque M.M. TROOST et HAUTEFEUILLE publiaient leurs recherches magistrales (1868), est maintenant considérée comme une nécessité.

L'analogie des transformations citées avec la volatilisation est même tellement grande, que M. MOUTIER [2]) en calculant au moyen de la formule (2) la chaleur de volatilisation d'après les tensions de transformation du phosphore rouge, et la chaleur de vaporisation d'après les tensions du phosphore fondu — trouva leur différence d'accord avec la valeur déterminée

---

1) Ann. scient. de l'Ecole Normale. 2] II, 266.

2) Ann. de Chimie et de Phys. 5] I, 372, 1874.

pour la transformation du phosphore liquide en phosphore rouge. Pour tous les corps nommés ci-dessus les tensions des corps solides sont plus petites qu'à l'état liquide. Comme c'est toujours le cas, lorsqu'on compare un même corps à l'état liquide et à l'état solide au-dessous du point de fusion — on serait porté à envisager p. e. le phosphore liquide au-dessous de 580° comme du phosphore rouge surfondu. Mais, tandis qu'un liquide surfondu se solidifie en masse au moment même qu'on y introduit une parcelle du corps à l'état solide, et se solidifie d'autant plus vite qu'on a abaissé sa température au-dessous de son point de fusion — ici le contraire a lieu. Il n'y a pas même de solidification brusque après l'introduction du phosphore rouge, et elle va d'autant plus lentement que la température s'abaisse. Rien n'est plus apte à interpréter ces faits, que l'adoption de l'état polymère du phosphore rouge et des corps analogues; supposition qui s'accorde si bien avec toute leur conduite chimique.

S'il y a donc lieu de réserver la transformation du phosphore rouge en vapeur et les phénomènes analogues au domaine de la chimie, c'est parce que la différence de complexité des molécules du corps dans les états solide et gazeux est assez prononcée. On peut prévoir qu'il sera parfois fort difficile, de déterminer la véritable nature de la volatilisation, parce qu'on sait encore bien peu de la complexité des molécules dans l'état solide.

II. SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX CORPS.

D'après l'exposition donnée p. 267 on peut distinguer dans le cas de deux corps, deux cas d'équilibre hétérogène, à mesure qu'on a deux ou trois phases coexistantes, soit:

l'équilibre hétérogéne complet entre deux phases solides et une gazeuse,

l'équilibre hétérogène incomplet entre une phase solide et une gazeuse.

A. *Equilibre entre une phase solide et une phase gazeuse.*

1. Je veux envisager d'abord les absorptions des gaz par les corps solides, tels que le charbon et certains métaux, ou bien l'absorption de H par les hydrures métalliques Pd_2H, K_2H, Na_2H.

Prenons comme exemple l'absorption de l'hydrogène par le platine. S'il s'agissait dans ce cas d'une combinaison définie entre les deux éléments, un accroissement du volume serait accompagné d'une décomposition totale de quelques-unes des particules, tandis que les autres resteraient intactes. On obtiendrait alors à côté l'un de l'autre des particules de Pt et de la combinaison; c'est à dire deux phases solides — ce qui donnerait (p. 266) une tension constante dans la troisième phase gazeuse à température constante.

Si l'on admet au contraire, que l'hydrogène est répartie uniformément sur les particules de Pt, un épuisement de ce gaz diminue la teneur en gaz de chacune des particules; c'est à dire qu'il reste toujours une même sorte de particules, égales entre elles, mais dans lesquelles la quantité de gaz va varier à température constante avec la concentration (pression) de la phase gazeuse. Cette conclusion s'accorde avec l'expérience. La loi d'équilibre à température constante dans ces cas n'est cependant pas encore connue.

2. Dans les exemples précédents l'un des corps constituants était seulement volatil aux températures envisagées.

Je ne connais pas d'exemples d'équilibre entre un corps solide renfermant deux corps volatils dans une proportion variable; mais il y a abondance d'exemples dans lesquels ce corps est une combinaison définie.

On peut y compter des équilibres tels que:

$$CO\begin{matrix}OAzH_4\\AzH_2\end{matrix} \rightleftarrows CO_2 + 2\,AzH_3 \qquad H_4AzHS \rightleftarrows H_3Az + H_2S$$

$$H_4AzCl \rightleftarrows HCl + H_3Az \qquad PH_4Cl \rightleftarrows PH_3 + HCl$$

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2 \qquad HgO \rightleftarrows Hg + O$$

en supposant toujours, que les corps composés soient présents

à l'état solide. Pour autant qu'on a étudié ces équilibres [1]) il s'est établi, que la volatilisation de ces corps composés ressemble de près à la volatilisation d'un corps simple. On obtient une tension constante, indépendante du volume, et la variation de cette tension avec la température se calcule d'après l'équation thermodynamique (p. 270) [2]). Encore n'y a-t-il aucune différence si les deux corps sont à l'état gazeux entièrement libres ou en partie combinés.

Cet état d'équilibre défini semble en contradiction avec l'existence de deux phases seulement. Cependant il n'est pas difficile de voir que ce n'est qu'un cas spécial de l'équilibre entre un corps solide et ses deux composés gazeux. En effet, on n'observe cette simplicité qu'en volatilisant le composé dans le vide ou dans un gaz inerte. Or dans ce cas le rapport des deux composés reste nécessairement le même dans les deux états solide et gazeux, et il est clair qu'on pourra transformer une quantité quelconque de l'un des états dans l'autre, sans altération de l'équilibre et ainsi sans changement de pression (voyez la note p. 266).

Cela n'est plus possible si l'on a à l'état gazeux les deux composés en un rapport différent de celui de l'état solide. Alors l'équilibre entre les deux phases n'est plus défini par une tension constante, mais s'exprime par la relation:

$$p_{,}^{n} \times p_{,,}^{m} = \text{constante}$$

dans laquelle $p_{,}$ et $p_{,,}$ représentent les tensions partielles et variables des gaz constituants, et n et m les nombres de molécules des deux corps gazeux dans le corps solide.

Cette relation [3]) embrasse aussi comme cas spécial ($p_{,} = p_{,,}$) l'équilibre susdit.

---

1) Il n'est pas superflu de remarquer que, pour quelques-uns de ces corps, on n'a étudié jusqu'ici que l'équilibre homogène dans l'état gazeux, p. e. pour le PCl_5 et pour l'hydrate de chloral.

2) M. VAN 'T HOFF a appliqué cette équation pour le sulfhydrate d'ammonium. Et. dynam. chim. p. 138.

3) Il me semble que la valeur de cette relation est beaucoup moins universelle, qu'on ne le croit d'ordinaire. Elle ne se déduit qu'en admettant

Aussitôt que l'un des corps constituants se sépare en partie comme phase nouvelle, l'équilibre sera défini.

C'est ce que M. Isambert [1]) a rencontré dans son étude sur le cyanhydrate d'ammoniaque, en mesurant ses tensions en présence d'un excès d'acide cyanhydrique. Ce dernier corps étant présent sous forme liquide, composait une troisième phase, et il est fort naturel, d'après les considérations sur l'équilibre hétérogène complet, que l'auteur ait observé alors des tensions constantes, indépendantes de la quantité plus ou moins grande de l'acide et du cyanhydrate d'ammonium [2]). Le même fait serait observé dans l'étude des autres corps de cette catégorie, si on les mettait en présence d'un excès d'un de leurs composants assez grand, pour qu'il en restât une partie liquide. On pourrait arriver au même état d'équilibre en partant du composé pur, si la tension partielle d'un de ses composants devint à une température élevée égale à la tension maximum de ce corps dans l'état liquide.

Les corps de cette catégorie qu'on a exposés à des températures élevées semblent cependant entrer en fusion, avant que la pression soit devenue assez grande pour produire la liquéfaction d'un des composants [3]).

---

qu'à température constante, la quantité des molécules combinés à l'état gazeux, soit égale à zéro ou constante dans l'unité de volume. Dans les cas où l'on a appliqué cette relation (voyez Ostwald, Allgemeine Chemie, I, 683—693) les valeurs calculées ne présentent pas beaucoup d'accord avec les valeurs observées. Il est fort improbable que le degré de concentration des molécules gazeuses combinées, fût indépendant de la proportion des deux gaz libres.

1) Ann. Chim. Phys. 5] 28, 340.

2) M. Ostwald l. c. 684 a vu le premier la cause de la constance de pression dans la présence de l'acide cyanhydrique liquide. Il reste cependant un fait remarquable, à savoir l'égalité complète entre les tensions de HCy seul et en présence de AzH_4Cy. [Voyez un essai d'explication par M Duhem, C. R. 102, 1449].

3) Voyez les recherches de M. van 't Hoff (Berl. Berichte 1885, 2088) sur les composés $CO_2Az_2H_6$, AzH_5S, PH_4Br, PH_4Cl. Il est fort probable qu'après la fusion de ces composés, ils seront miscibles en toutes propor-

3. Un équilibre entre une phase gazeuse et une phase solide peut encore exister si un composé gazeux se décompose en deux corps gazeux, dont l'un se solidifie en partie dans les circonstances de température et de pression employées.

Ici se rangent les phénomènes, étudiés par M.M. Troost et Hautefeuille [1]) et Ditte [2]) sur la volatilisation d'un corps simple dans un gaz (simple ou composé) avec lequel il peut contracter une combinaison chimique (voyez aussi § 3, II, A.).

Exemples:

$$2\ Si_2Cl_6\ (gaz) \rightleftarrows 3\ SiCl_4\ (gaz) + Si\ (solide)$$
$$H_2Se\ (gaz) \rightleftarrows H_2\ (gaz) + Se\ (solide).$$

On a dans la phase gazeuse trois corps. Si l'on admet la tension de Si ou de Se insignifiante ou constante, on peut prévoir que la loi d'équilibre sera traduite par l'expression:

$$\frac{p_{\prime}^{n}}{p_{\prime\prime}^{m}} = \text{constante.}$$

Pour le second exemple ($n = m$) cela revient au rapport constant entre les pressions partielles de H_2 et de H_2Se, indépendant de la pression totale. La pression totale pourra varier entre des limites éloignées; une limite inférieure au-dessous de laquelle il y aurait volatilisation complète du Se et établissement d'un équilibre homogène, et une limite supérieure qui pourrait amener la liquéfaction du H_2Se, et ainsi, par la formation d'une troisième phase, aboutir à un état d'équilibre hétérogène complèt ($p =$ constante). Malheureusement M. Ditte n'a pu arriver à des valeurs définitives [3]) pour le rapport $\frac{p_{\prime}}{p_{\prime\prime}}$ au-dessous de 270° (point de fusion de Se).

---

tions avec leurs composants liquéfiés. Dans ce cas le système ne renfermera jamais plus de deux phases, jusqu'au point critique. Une étude plus approondie de ces composés mérite l'attention.

1) Ann. Chem. Phys. 5] 7, 452.

2) Ann. Scient. Ecole Norm. 2] 1, 293.

3) l. c. page 299. Quant à l'influence de la température il semble découler de ces expériences que la quantité de H_2Se diminue de 150° à 275°. Comme

Le premier exemple également n'a pu fournir de mesures exactes, à cause des températures élevées (400—800°). On ignore si l'équilibre à température constante varie avec la pression suivant la loi indiquée, et l'influence de la température n'est que partiellement connue.

B. *Equilibre entre deux phases solides et une gazeuse.*

Cette catégorie comprend les exemples les mieux connus de l'équilibre hétérogène complet, qui se caractérise par une tension constante à chaque température: savoir tous les corps solides qui se décomposent en un corps solide et un corps gazeux [1]). Les équations suivantes en présentent quelques uns:

$$IrO_2 \rightleftarrows Ir + O_2 \qquad Pd_2H \rightleftarrows Pd_2H_x + H_{1-x}$$

$$Na_2HPO_4 . 12\,H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 . 7\,H_2O + 5\,H_2O\ (gaz)$$

$$AgCl . 3\,AzH_3 \rightleftarrows AgCl + 3\,AzH_3 \qquad CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

$$SO_2 . 7\,H_2O \rightleftarrows \underset{solide}{7\,H_2O} + SO_2$$

$$2\,(HBr . H_2O) \rightleftarrows HBr . 2\,H_2O + HBr.$$

---

cette quantité s'accroît au-delà du point de fusion du sélénium jusqu'à 520°, il y aurait à ± 275° un minimum de stabilité. La théorie de M. Duhem (voyez p. 268 dans la note) qui a réussi à expliquer la conduite de l'acide sélenhydrique pour les températures au-dessus de 275° (voyez § 3, II, A.) n'explique pas ce minimum. Il me semble que M. Duhem dans sa tentative pour éliminer ce désaccord (p. 96 et 97 de son livre) n'a pas fait attention au fait que la température du minimum coïncide á peu-près avec la température de fusion du sélénium. Au-dessous de ce point la chaleur de formation du H_2Se deviendra beaucoup plus négative. Peut-être serait il possible que dans la formule de M. Duhem ce brusque changement provoque un changement égal dans l'influence de la température, et que la diminution de la proportion du gaz composé dès la température ordinaire jusqu'à 275° dans l'équilibre entre se solide, H_2 et H_2Se gazeux — correspond à une même diminution de H_2Se dans son équilibre avec se liquide dès 520°.

Il n'est pas possible de décider mantenant cette question sans de nouvelles expériences. Les mêmes remarques se rapportent au sesquichlorure de silicium.

1) Je ne connais pas d'exemples d'un corps gazeux qui se décompose en deux corps solides, qui formeraient ensemble aussi un équilibre complet.

On peut envisager ces décompositions comme une volatilisation partielle. La variation de la tension d'équilibre avec la température peut se traduire par la même formule qui s'applique à la volatilisation simple (p. 270):

$$\frac{d\,l\,p}{d\,t} = \frac{Q}{RT^2}$$

pourvu que le nombre des molécules gazeuses, qui résulte de la décomposition d'une molécule de la combinaison, ne varie pas avec la température. A cet égard il n'y a que l'hydrure de palladium qui fait exception [1]).

La vérification de la formule thermodynamique a déjà été faite dans bien des cas.

III. SYSTÈMES FORMÉS DE PLUS DE DEUX CORPS.

L'étude des équilibres de dissociation dans lesquels entrent plus de deux corps constituants est à peine commencée. Il y a là un vaste champ à explorer.

En nous bornant aux systèmes formés de trois corps seulement, on pourra déjà distinguer trois formes d'équilibre hétérogène entre des phases solides et gazeuses.

A. *Equilibre entre une phase gazeuse et une solide.*

La volatilisation du bicarbonate d'ammoniaque nous en donne un exemple

$$\underset{\text{solide}}{AzH_4HCO_3} \rightleftarrows \underbrace{AzH_3 + CO_2 + H_2O}_{\text{gazeux}}.$$

1) L'hydrure de palladium ne se décompose pas en hydrogène et palladium, mais en palladium saturé d'hydrogène à la température et à la pression régnantes (Ann. Chem. Phys. 5] 2, 283). Cette quantité variera sans doute avec la température et ainsi également le nombre de molécules d'hydrogène mis en liberté.

D'après ce qui arrive dans les équilibres entre trois phases dont une est liquide, il est probable que la quantité d'hydrogène dissous augmentera avec la température.

C'est un équilibre hétérogène fort incomplet. Comme trois corps existent dans la phase gazeuse, l'équilibre à température constante sera probablement exprimé par l'équation.

$$p_I \times p_{II} \times p_{III} = \text{constante.}$$

M. Berthelot s'est récemment occupé de cette décomposition [1]) sur laquelle M. Dibbits avait déjà fixé l'attention plus tôt.

B. *Equilibre entre une phase gazeuse et deux solides.*

Cet équilibre est moins incomplet que le précédent. Les bicarbonates alcalins pourraient servir d'exemple (en l'absence de l'eau liquide).

$$\underset{\text{solide}}{2\,(NaHCO_3)} \rightleftarrows \underset{\text{solide}}{Na_2CO_3} + \underbrace{H_2O + CO_2}_{\text{gazeux}}.$$

Des mesures détaillées manquent pour déterminer la loi de dissociation.

C. *Equilibre entre une phase gazeuse et trois solides.*

Dans cette catégorie de l'équilibre hétérogène complet entrent les sels doubles hydratés en présence de leurs composants et de la vapeur d'eau. J'ai fixé déjà l'attention sur cette forme d'équilibre (Ce Rec. V, 429), qui sera définie par une tension constante, qu'on ne peut varier sans provoquer une décomposition ou une combinaison complète.

Exemples:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + MgSO_4 . 7\,H_2O \rightleftarrows Na_2Mg\,(SO_4)_2 . 4\,H_2O + \underset{\text{vapeur}}{13\,H_2O}$$

$$CaCu\,(C_2H_3O_2)_4 . 8\,H_2O \rightleftarrows Ca\,(C_2H_3O_2)_2 . H_2O + Cu\,(C_2H_3O_2)_2 . H_2O + \underset{\text{vapeur}}{6\,H_2O}.$$

Ces équilibres n'ont pas encore été étudiés.

---

1) Ann. Chim. Phys. 6] XI, 332.

§ 3. Seconde forme d'équilibre hétérogène. Vaporisation et équilibres chimiques analogues.

Nous allons ranger maintenant dans cette catégorie tous les phénomènes d'équilibre dans lesquels entrent outre une phase gazeuse au moins une phase liquide, et nous allons de nouveau la subdiviser d'après le nombre des corps constituants et d'après le nombre des phases coexistantes.

I. SYSTÈMES FORMÉS D'UN SEUL CORPS.

Il n'y a qu'un seul cas d'équilibre hétérogène possible, celui entre un liquide et sa vapeur. Il n'y a de raison à considérer la vaporisation d'un liquide comme phénomène chimique, que lorsqu'on a quelque droit d'admettre, que la vaporisation soit accompagnée d'une division des molécules liquides. On ne peut constater ce fait que par l'étude de la vapeur. Si celle-ci fournit des indices de dissociation, comme c'est le cas pour le soufre, l'iode, l'acide hypoazotique, l'acide acétique etc., on peut conclure que ces corps dans l'état liquide se composent d'un nombre défini de molécules complexes, qui se dissocient en partie dans l'acte de la vaporisation. Cependant cette particularité ne modifie pas la loi de l'équilibre entre le liquide et la vapeur [1]).

II. SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX CORPS.

On pourra distinguer dans le cas de deux corps les équilibres hétérogènes suivants:

A. Un équilibre hétérogène incomplet entre une phase gazeuse et une phase liquide;

---

1) Voyez: RAMSAY et YOUNG, Phil. Mag. 5] 23, 129 et Zeitschr. Phys. Chemie 1886, 254 etc.

B. un équilibre hétérogène complet entre une phase gazeuse et deux phases liquides (non miscibles);

C. un équilibre hétérogène complet entre une phase gazeuse, une liquide et une solide.

A. *Equilibre incomplet entre une phase gazeuse et une phase liquide.*

1. Le cas le plus simple est celui des dissolutions d'un corps non volatil dans un liquide. Alors la phase gazeuse ne contient que la vapeur du liquide. Or l'expérience a démontré depuis longtemps, que dans ce cas la tension varie avec la concentration du liquide à température constante, quoique cette étude soit beaucoup trop incomplète encore pour en déduire la loi de cet équilibre.

2. Une seconde catégorie embrasse les équilibres entre un liquide et sa vapeur, le gaz renfermant les deux corps constituants, au moins en partie non-combinés (sinon le liquide se vaporiserait comme un corps simple).

Dans cette catégorie se rangent une multitude de liquides dissociables, dont l'étude approfondie présente beaucoup d'intérêt, quant à la solution du problème: de quelle manière peut-on dans l'état liquide distinguer l'état de combinaison? Il ne sera pas difficile de démontrer que la tension à température constante ne fournit point de critère à cet égard.

Parmi le nombre de ces liquides il y en a, qui peuvent former une combinaison chimique définie, stable au-dessous d'une certaine température (p. e. $C_5H_{10}.HBr$, PCl_5 fondu, AzOCl et peut-être AzOBr, $(CH_3)_2OH.Cl$ et des composés tels que $CO_2Az_2H_6$, AzH_5S, PH_4Br, PH_4Cl dans l'état fondu, voyez p. 275).

Il y en a même qui peuvent exister en partie combinés dans l'état de vapeur.

Il y en a d'autres, pour lesquels on n'a pu obtenir dans l'état liquide une combinaison stable en aucune proportion, et dont les produits gazeux se trouvent entièrement décomposés ($NOCl_2$, $NOBr_3$ et toutes les solutions aqueuses des gaz).

On a constaté que pour ces derniers la tension des vapeurs dépend de la proportion des deux gaz dans le liquide; et que par conséquent, même en partant d'un mélange défini, la tension dépend du volume, parce qu'en général la proportion des deux corps constituants dans le liquide et le gaz sera différente, et il ne peut y avoir vaporisation sans changement de composition.

On n'observe donc jamais une tension constante sinon dans le cas particulier, qui se présente quelquefois, que la vapeur et le liquide ont la même composition [1]).

C'est la même condition que pour la tension constante d'un corps solide (p. 274) qui se partage en deux gaz. Mais tandis que ce corps solide conserve la même composition à toute température, la composition d'un tel liquide qui se vaporise entièrement à une température fixe, varie avec la température.

Pour résumer — on peut avoir dans le liquide multitude de rapports entre les deux corps constituants, chacun correspondant à un rapport distinct dans la phase gazeuse. L'étude de ces rapports coexistants est à peine commencée. Pour certains corps il peut arriver que parmi ce nombre il y a deux rapports coexistants égaux. Le liquide, composé d'après ce rapport, présente alors une tension constante, parce qu'elle se vaporise sans changement de composition.

L'équilibre hétérogène, entre les combinaisons *définies* liquides et leurs vapeurs en partie dissociées, n'a pas été étudié jusqu'ici; on s'était occupé seulement de la dissociation de ces vapeurs seules. ($C_5H_{10}.HBr$, $PCl_3.Cl_2$, $(CH_3)_2O.HCl$). Cependant on peut prévoir que leur conduite sera à tous les égards uniforme à celle des liquides, dans lesquels il n'y a pas occasion d'admettre une combinaison distincte.

En verité: aussitôt qu'il y a décomposition partielle, le liquide ne pourra conserver la même composition molécu-

---

1) Voyez: KONONALOW, Berl. Ber. 1884, 1531. Liquides qui ont une tension minimum.

laire, parce qu'il ne peut manquer de dissoudre une quantité des gaz émis, laquelle sera en général différente pour les deux gaz constituants. Alors, même en partant du composé pur, la proportion des corps constituants dans le gaz et dans le liquide ne restera pas la même, et la tension à température constante variera avec la quantité qu'on fait passer à l'état gazeux.

Il va sans dire que cette tension variera encore par l'addition d'un excès des gaz constituants. Les moyens nous font encore défaut pour déterminer dans ces deux cas les quantités des molécules qui sont dans le liquide à l'état de combinaison et à l'état libre, comme c'est possible dans l'état gazeux au moyen de la densité des vapeurs, si la combinaison s'effectue avec contraction.

Enfin, il pourrait se présenter, qu'en présence d'un certain excès d'un des corps constituants, la composition du liquide devint la même que celle du mélange gazeux, de sorte qu'on obtiendrait un liquide se vaporisant tout comme un corps homogène. Cette composition varierait alors de nouveau avec la température et différerait en général de celle du composé défini qui est stable à de basses températures. C'est ainsi que je voudrais expliquer les résultats obtenus par M. Friedel [1]) avec l'oxyde de methyle et l'acide chlorhydrique. Ces corps se combinent à molécules égales; tandis que le liquide, qui se vaporise comme corps homogène à $\pm 0°$ et ± 760 mm., a une composition $1{,}4\,(CH_3)_2\,O \approx HCl$.

D'après ce raisonnement une combinaison chimique liquide et dissociable se comporte de la même manière qu'un mélange, quant à la tension de vaporisation. Ainsi la considération des phases coexistantes confirme les résultats de mes études antérieures (ce Rec. T. IV, 355—383): qu'une tension constante ne s'observe que lorsque la composition du liquide composé reste constante pour une raison quelconque,

---

1) Bull. Soc. Chim. 1875, II, 163.

et que cette tension constante ne prouve en rien que ce liquide soit une combinaison définie.

3. L'équilibre entre une phase gazeuse et une liquide se présente encore, si un composé gazeux se décompose en un corps liquide et un corps gazeux. Il n'y a que peu d'exemples connus: la décomposition du sesquichlorure de silicium et de l'acide sélenhydrique, à des températures au-dessus des points de fusion de Si et de Se (voyez p. 276).

$2\,Si_2Cl_6\,(gaz) \rightleftarrows 3\,Si\,Cl_4\,(gaz) + Si\,(liquide)$ au-dessus de 1000°

$H_2Se\,(gaz) \rightleftarrows H_2\,(gaz) + Se$ „ „ „ „ 270°

Dans ces deux cas se retrouve la particularité que le degré de dissociation du composé gazeux diminue à une température croissante; pour l'hydrogène sélénié jusqu'à une limite (520°) au-delà de laquelle la dissociation s'accroît. C'est le premier exemple qui réalise les considérations théoriques de M. Duhem (voyez p. 277 dans la note) sur l'influence de la température sur les combinaisons endothermiques.

Quant au rapport $\frac{H_2\,Se}{H_2}$ à température constante, qui devrait être constant si le Se est solide (p. 276), il ne peut plus l'être, si le Se est liquide. En effet, celui-ci dissout une quantité de H_2 et de $H_2\,Se$ [1]). Ces quantités seront dépendantes de la pression et ainsi la tension du sélénium gazeux ne sera plus constante comme à l'état solide, mais variera avec la composition du liquide, ou bien avec la pression totale. M. Ditte a constaté en effet une légère influence de la pression sur le rapport $\frac{H_2\,Se}{H_2}$.

B. *Equilibre (complet) entre deux phases liquides et une phase gazeuse.*

Sous cette rubrique se placent d'abord les équilibres physiques entre deux liquides, qui ne se dissolvent mutuelle-

1) C'est ce que M. Ditte a constaté: Annal. Scient. Ecole Norm. 2] 1, 304.

ment qu'en partie, et leurs vapeurs. M. Konowalow [1]) a le premier démontré par la théorie et l'expérience, que dans ce cas les vapeurs, émises par l'un et l'autre des liquides, ont la même composition et la même tension pour chaque température, et qu'ainsi la tension reste constante, aussi longtemps qu'il reste une quantité des deux liquides. Cette même conséquence se déduit de la règle des phases.

On pourrait appliquer de nouveau l'équation:

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}$$

pour calculer la variation de la tension avec la température, mais les valeurs de Q et de d v varient dans ce cas d'une manière compliquée, parce que la proportion des deux corps constituants varie dans les trois phases avec la température. Les expériences de M. Alexejew [2]) ont abordé la solution de ce problème pour quelques uns des multiples systèmes de deux liquides, qu'on peut se représenter — sans avoir encore fourni toutes les valeurs nécessaires pour le calcul.

Chacun des liquides tient en dissolution une partie de l'autre. On n'a pas encore observé de cas où l'un des liquides serait une combinaison définie et l'autre un mélange en proportion variable des deux corps constituants. Peut-être un tel cas serait-il mis au jour par l'étude plus complète des combinaisons K_2H et Na_2H, qui, d'après M.M. Troost et Hautefeuille [3]) sont stables, même à l'état liquide, au-dessous d'une certaine température.

S'il est vrai qu'elles présentent une tension constante de dissociation au-dessus de cette température — il faudrait que le K ou le Na résultant de la décomposition, forme un liquide non miscible avec la combinaison liquide. Le métal liquide ne tarderait pas à dissoudre aussi une quantité

1) Wiedemann, Annal. 14, 219.
2) Wiedemann, Annal. 28, 305.
3) Ann. Chim. Phys. 5] II, 273.

d'hydrogène. Sans la présence de cette deuxième phase liquide la tension devrait dépendre de la proportion d'hydrogène. Un cas analogue pourrait encore se présenter, si les combinaisons telles que AzH_5S, PH_4Br etc. (p. 275, note 3), au-dessus de leurs points de fusion, ne seraient pas miscibles avec leurs composants liquéfiés.

C. *Equilibre (complet) entre une phase liquide, solide, et gazeuse.*

La tension d'équilibre d'un liquide formé de deux corps, peut en second lieu devenir constante, s'il existe comme troisième phase un corps solide. Ce corps solide peut être un des corps constituants ou bien une combinaison des deux. Ce corps solide s'oppose, par son augmentation ou diminution, à toute variation qu'on voudrait produire dans la composition du liquide à température constante.

Le cas est plus simple que celui de deux phases liquides avec leurs vapeurs, parce qu'ici il n'y a qu'un seul liquide dont la composition puisse varier avec la température.

Le nombre des cas, qui rentrent dans cette catégorie, (quoique l'étude n'en ait été commencée que depuis peu d'années) est déjà devenu si grand, que cette catégorie s'approche en étendue de celle, qui comprend les équilibres entre deux phases solides et une gazeuse (p. 277).

Les cas étudiés sont ceux, dans lesquels entrent comme corps solides les hydrates des gaz (Isambert, Cailletet, de Forcrand, Parmentier et moi-même), les combinaisons des sels ammoniacaux avec l'ammoniaque [1]) et celles de l'acide sélénieux avec les acides chlorhydrique et bromhydrique [2]).

---

1) Ce Rec. IV, 361—378 et V, 387—392.

2) Les recherches de M. Ditte (Ann. Chim. Phys. 5] 10, 82) sur le composé $SeO_2 . HCl$ manquent de clarté. Il est impossible que ce liquide ait une composition invariable. L'équilibre, dont l'auteur a mesuré les tensions constantes, ne peut être autre que celui entre SeO_2 solide, HCl gazeux et un liquide $SeO_2 \approx xHCl$ à composition variable, comparable à l'équilibre entre H_2O solide, SO_2 gazeux et $H_2O \approx xSO_2$, voyez ce Rec. V, 381.

En partant de l'équation

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}$$

M. VAN DER WAALS a déduit une formule générale pour de tels équilibres, que j'ai pu appliquer [1]) à plusieurs des exemples nommés, et même vérifier dans un seul cas.

En même temps il a donné une formule générale (voyez p. 267) pour la variation de concentration du liquide coexistant, qui rend compte de tous les phénomènes observés.

L'équilibre entre un sel, sa dissolution, et la vapeur du dissolvant, appartient à cette même catégorie. J'en ai donné déjà [2]) l'exposition pour ce qui concerne les solutions aqueuses, et je m'occupe de la vérification de la théorie pour ces cas.

Il faut y ranger encore l'équilibre (mentionné p. 275) entre $AzH_3 . HC_y$ solide, HC_y liquide et la vapeur. Il va sans dire que le liquide n'est plus HC_y pur, mais renferme aussi AzH_3 combiné ou dissous.

III. SYSTÈMES FORMÉS DE PLUS DE DEUX CORPS.

La diversité des cas, qui peuvent se présenter dans l'équilibre hétérogène des systèmes formés de plus de deux corps, est fort grande.

Il s'agit ici des équilibres qui renferment au moins une phase liquide. En nous bornant au cas de trois corps constituants et en désignant par les initiales G, L, S, les phases gazeuses liquides et solides, on pourra déjà distinguer les cas suivants:

Equilibres hétérogènes complets.		Equilibres hétérogènes incomplets.	
A.	$G + L_1 + L_2 + L_3$	D. $G + L_1 + L_2$	F. $G + L$
B.	$G + L_1 + L_2 + S$	E. $G + L + S$	
C.	$G + L_1 + S_1 + S_2$		

1) Ce Rec. V, 335—392.

2) Ce Rec. V, 406.

A. Des exemples *d'un équilibre entre trois liquides et leurs vapeurs* n'ont pas été étudiés jusqu'ici.

B. *Equilibre entre une phase gazeuse, deux phases liquides et une phase solide.* Cette catégorie embrasse les équilibres hétérogènes complets, étudiés par M. DE FORCRAND [1]), dans lesquels le corps solide est une combinaison de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et de quelques uns des dérivés chlorés, bromés ou iodés de la série grasse des corps organiques; tous constitués comme l'exemple suivant:

$$CHCl_3 . 2\,H_2S . 23\,H_2O.$$

L'équilibre s'établit entre le corps solide, l'eau, le liquide organique (tous deux ayant dissous les deux autres corps constituants en quantités, variant avec la température, mais pas encore déterminées), et la phase gazeuse, qui contient les vapeurs des trois corps. La présence de quatre phases, renfermant les trois corps constituants, explique à température constante la tension constante et la concentration constante des trois phases liquides et gazeuse.

C. *Un équilibre entre deux phases solides, une phase liquide et une phase gazeuse* se présente p. e. lorsqu'on a deux sels dans leur dissolution aqueuse saturée. Sauf les particularités qui se présentent dans le cas de deux sels isomorphes [2]), ce sont des cas d'équilibre parfaitement définis. A chaque température correspond un rapport défini des corps dans la phase liquide, et ainsi une tension constante dans la phase gazeuse, qui ne renferme ici que l'un des trois corps constituants.

D. *Des cas d'équilibre incomplet entre deux phases liquides et une phase gazeuse*, renfermant trois corps, n'ont été encore étudiés.

---

1) Ann. Chim. Phys. 5] 28, 9.

2) RÜDORFF, Berl. Berichte, 1885, 355.

E. *L'équilibre hétérogène incomplet entre une phase solide, une phase liquide, et une phase gazeuse*, renfermant trois corps, peut être appuyé par plusieurs exemples.

1. Il se présente quand on a une dissolution de deux sels dont l'un seulement en excès. Alors, comme on sait, la concentration de ce dernier dépend, à température constante, de la concentration du premier, et il y a toute une série d'équilibres possible, chacune correspondant à une autre tension de la vapeur. Aussitôt qu'une portion du premier sel se sépare, l'équilibre rentre dans la catégorie C et devient défini.

L'étude méthodique de ces équilibres n'a pas encore été commencée.

2. Le même cas se présente lorsque le corps solide est un hydrate de gaz. Pour l'hydrate de chlore p. e. l'équilibre se modifie lorsqu'on a à l'état liquide outre l'eau et le chlore encore un troisième corps (HCl, NaCl etc.) Alors la concentration du chlore dans le liquide et dans l'état gazeux, variera avec la quantité du troisième corps dans le liquide, et ne deviendra constante, que si ce corps se sépare en partie à l'état solide (catégorie C).

Ainsi la tension d'équilibre sera dépendante de la quantité du corps nouveau dans la solution.

M. le Chatelier (C. R. 101, 1484) a constaté l'influence de HCl ou NaCl sur la tension du système, qui renferme l'hydrate de chlore comme corps solide [1]).

Dans ces exemples on peut envisager l'équilibre incomplet comme résultant de l'addition d'un corps étranger soluble à un système préexistant de deux corps en trois phases; et à ce point de vue on pourrait multiplier à l'infini les cas d'équilibre à étudier.

3. Il y a d'autres exemples, qui n'ont pas ce caractère

---

1) La manière dont l'auteur démontre la nécessité de cette influence est moins simple que celle que j'ai suivie. En outre elle me paraît moins correcte, parce que le point de départ est l'équation pour la dissociation d'un corps solide en deux éléments gazeux.

arbitraire, soit parce que les trois corps sont combinés dans la phase solide, ou bien deux d'entre eux, et que la présence du troisième corps soit nécessaire pour former la phase liquide. Tel est l'équilibre entre un sel double et l'eau, dont je veux traiter dans un mémoire suivant plus spécialement, et ensuite l'équilibre entre l'eau et les sels acides, basiques ou neutres, qui se décomposent.

Prenons comme exemple les bicarbonates de CaO, BaO ou MgO (MM. Schloesing et Engel). On a pour le premier les trois corps constituants:

$$H_2O, \quad CO_2, \quad CaO;$$

une phase solide $CaO.CO_2$, une phase liquide contenant les trois corps, une phase gazeuse contenant les deux premiers. Il manque une phase pour avoir un équilibre complet. A température constante la composition du liquide et du gaz pourra donc varier à l'état d'équilibre entre des limites éloignées. Le rapport entre les concentrations de CO_2 et de CaO dans la solution, déterminé par M. Schloesing se trouve d'accord avec la formule de M. van 't Hoff (p. 268) pour l'équilibre dans l'état dissous dilué [1]), en admettant dans la dissolution le CaO à l'état de bicarbonate.

Le rapport entre H_2O et CO_2 dans la phase gazeuse n'a pas été étudié.

L'équilibre hétérogène deviendrait complet au moment que le bicarbonate se déposerait à l'état solide ou le CO_2 à l'état liquide (catégories C ou B).

4. Les bicarbonates alcalins ($KHCO_3$, $NaHCO_3$, NH_4HCO_3) doivent présenter dans leur conduite envers l'eau beaucoup d'analogie avec les précédents, en les envisageant comme combinaisons de carbonate neutre avec H_2O et CO_2. Seulement ici les sels neutres et acides sont tous deux solubles, les premiers même dans la plus grande quantité. Prenons le bicarbonate de soude comme exemple. D'une dissolution

1) Zeitschr. Phys. Chemie 1887, 505.

de ce sel, le gaz carbonique s'échappera jusqu'à ce qu'une tension d'équilibre dans une enceinte limitée soit obtenue. On aura dans le liquide, supposé en contact avec un excès de bicarbonate, un certain rapport entre les trois corps constituants :

$$H_2O, \quad CO_2, \quad Na_2O \,.\, CO_2 \text{ [1]}.$$

Ce rapport variera à température constante avec le volume de l'enceinte, ou encore si l'on varie les rapports dans lesquels les trois corps constituants sont mis en présence. En même temps le rapport entre H_2O et CO_2 à l'état gazeux variera, et l'on pourra parcourir à chaque température l'échelle des pressions de l'acide carbonique depuis la plus faible jusqu'à la plus forte qu'on puisse produire.

On atteindra une limite d'un côté si la solution s'est tellement enrichie de carbonate neutre, que celui-ci va se déposer en partie; de l'autre côté, si la pression de CO_2 atteint la limite nécessaire pour sa liquéfaction. Dans ces deux cas l'équilibre devient de nouveau défini par l'existence de quatre phases (catégories C ou B).

Dans le cas du bicarbonate d'ammoniaque, il vaut mieux d'adopter pour corps constituants H_2O, H_3N, CO_2, parce que le carbonate neutre éprouve aussi une décomposition dans l'état dissous. On aura donc peut-être dans la dissolution du bicarbonate, du carbonate et de l'ammoniaque libre. La nature de l'équilibre n'en est pas influencée; mais tandis que l'équilibre défini sera obtenu d'un côté, comme dans le cas des autres bicarbonates, si l'acide carbonique se liquéfie — il pourrait de l'autre côté devenir complet en augmentant la quantité de NH_3, soit jusqu'à ce qu'il se dépose du carbonate neutre, soit jusqu'à ce que l'ammoniaque se liquéfie. On ne saurait dire d'avance quel cas se présenterait.

Parmi tous ces équilibres possibles à une même température il y en a un, qui mérite quelqu'intérêt spécial; c'est

---

1) En acceptant le carbonate neutre comme un des corps constituants, je suppose que ce sel n'éprouve de décomposition ultérieure dans la dissolution.

à dire l'équilibre obtenu lorsqu'on part du bicarbonate pur et de l'eau, en remplissant autant que possible totalement l'enceinte.

Alors la solution renferme le même rapport de base et d'acide que le sel acide. De cette manière M. Dibbits a déterminé, ce qu'on peut nommer par analogie la solubilité de ces bicarbonates.

5. La décomposition du sulfate mercurique par l'eau en sulfate basique et acide libre, se range dans la même catégorie, si l'on envisage comme les trois corps constituants H_2O, HgO, SO_3. Dans l'équilibre que M. le Chatelier (C. R. XCVII, 1555) a étudié, il n'y avait que trois phases: le sel basique $3\,(HgO)SO_3$ solide, une solution qui pouvait contenir les trois corps en quantités fort différentes, et la phase gazeuse, dont l'importance ne saute guère aux yeux ici, parce qu'elle ne contient que l'un des corps H_2O, dans des quantités fort minimes.

Dans la supposition qu'on n'ait dans la phase liquide que les combinaisons H_2SO_4 et $HgSO_4$, la formule de M. van 't Hoff (Zeitschr. Phys. Chemie 1887, 508) s'accorde de nouveau avec ces expériences.

L'équilibre deviendrait complet dès le moment qu'on aurait comme quatrième phase le $HgSO_4$ solide (catégorie C). Cette circonstance a été réalisée dans certaines expériences de M. Ditte (Ann. Scient. Ecole Norm. 2] 5, 88). C'est dans ce cas seulement qu'on peut obtenir un état d'équilibre entièrement défini, indépendant des quantités du sel neutre et du sel basique dans l'état solide. Dans ce cas cependant, non seulement la quantité de SO_3 libre, mais aussi celle du HgO dissous est entièrement fixe à température constante. C'est donc avec raison que M. Ditte a formulé comme loi générale (l. c. page 109) pour la décomposition des sels par l'eau: qu'il existe une concentration limite pour l'acide, qui met fin à cette décomposition. Mais c'est une erreur, résultant de la manière arbitraire dont l'auteur a calculé la composition du liquide, qu'il croyait cette limite indépendante

de la quantité de HgO dissoute dans le liquide — ainsi que M. LE CHATELIER l'a remarqué.

Au contraire c'est une erreur de M. LE CHATELIER, s'il nie l'existence d'une limite de concentration pour le SO_3 (C. R. 100, 737); résultant de la circonstance, que cet auteur a cherché cette limite dans la fausse direction, en augmentant la quantité de H_2SO_4, qui ne peut jamais se séparer comme phase nouvelle. La seule limite possible est en même temps limite pour les concentrations de SO_3 et de HgO et ne s'obtient qu'en présence du sel neutre en excès.

F. *Des équilibres entre une phase liquide et une phase gazeuse*, renfermant trois corps, n'ont pas été étudiés jusqu'ici.

---

§ 4. Troisième forme d'équilibre hétérogène. Fusion et équilibres chimiques analogues.

Dans cette catégorie il faut ranger maintenant tous les équilibres, dans lesquels on a seulement affaire à des phases liquides et solides. Ce sont les systèmes, nommés par M. VAN 'T HOFF „condensés"; et je veux d'abord démontrer, que le point de transition n'est pas un trait distinctif pour l'équilibre de ces systèmes.

M. VAN 'T HOFF, en comparant la transformation de deux systèmes, formés de corps solides et liquides, à la fusion, a défini le point de transition comme la température à laquelle seule les deux systèmes peuvent coexister en équilibre, tandis qu'au-dessous d'elle l'un des systèmes persiste seul, et qu'au-dessus de ce point l'autre prend sa place. A toute autre température les deux systèmes seraient incompatibles [1]).

---

1) Etudes de dynamique chimique, 141 et 145.
Berl. Ber. 1886, 2143.
Zeitschr. Phys. Chemie 1887, 166.

Personne ne fera objection à la comparaison, établie entre les phénomènes de fusion et les équilibres chimiques condensés. Moi-même j'ai pris l'état physique des phases coexistantes pour un des principes de la classification actuelle des phénomènes d'équilibre. Mais je ne puis être d'accord avec M. VAN 'T HOFF sur le sens à attacher au „point de transition".

Je veux remarquer d'abord, que la définition empruntée à M. VAN 'T HOFF représente ce point comme un point singulier, tandis que le savant auteur a démontré déjà pour deux cas (transformation du soufre et formation de l'acétate double de calcium et de cuivre), que cette température dépend de la pression. Pour rendre la définition correcte, il faudrait donc la compléter par une des expressions: „à pression constante", ou bien „à la pression d'une atmosphère".

Choisit-on la dernière, afin de conserver l'analogie avec le point de fusion — alors la définition exclut les points de transition qui ne peuvent exister qu'à des pressions plus élevées, et dont j'ai pu recueillir déjà six exemples (voyez plus loin pages 318 et 322).

Si l'on veut compléter la définition par l'expression: „à pression constante" — une autre objection se lève. La définition embrasse toute la série de températures, pour lesquelles l'équilibre entre les systèmes liquides et solides est possible. Mais — en même temps s'évanouit tout ce que le point de transition aurait de caractéristique. En vérité, la loi qui régit les équilibres hétérogènes, que j'ai comparés dans les §§ 2 et 3 à la volatilisation et la vaporisation, peut se formuler de la même manière.

Choisissons pour exemples les deux équilibres complets suivants:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

$$Cl_2 . 8\,H_2O \rightleftarrows xCl_2 \approx 8\,H_2O + (1 - x)\,Cl_2$$ [1]).

---

1) J'ai proposé (ce Rec. V, 353) de désigner par le signe $\approx$ l'état de dissolution.

Ces systèmes peuvent exister en équilibre, tout comme les systèmes condensés, à toute une série de températures, pourvu que les pressions soient réglées convenablement. Que cette pression soit une atmosphère ou bien plus ou moins grande — si on la maintient constante — la transformation devient totale à température constante, dans l'un ou dans l'autre sens, à mesure qu'on fournit ou qu'on enlève de la chaleur.

Si l'on veut donc nommer pour les systèmes condensés suivants:

$$S_r \rightleftarrows S_m$$

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O \rightleftarrows (1 - x)\,Na_2SO_4 + 10\,H_2O \rightleftarrows xNa_2SO_4$$

les températures de 96° et de 33° points de transition, parce qu'alors sous une pression d'une atmosphère les transformations indiquées deviennent complètes — l'on peut avec le même droit nommer 812° et 9°.6 les point de transition pour les équilibres cités du carbonate de chaux et de l'hydrate de chlore. Encore — au lieu de dire: la tension d'équilibre au-dessus du carbonate de chaux s'accroît avec la température, on pourrait dire: le point de transition est déplacé par la pression. Le point de transition cesse ainsi d'indiquer une distinction caractéristique entre les systèmes condensés et les systèmes hétérogènes.

Une dernière objection s'élève, lorsqu'on considère les points de transition pour les systèmes, qui contiennent plus de deux phases. La transformation totale, qu'on observe dans le point de transition tant qu'on n'a pas plus de deux phases, n'a plus lieu lorsqu'on a plus de deux phases coexistantes. J'aurai l'occasion d'y fixer l'attention dans le mémoire suivant, où je vais exposer dans quel sens on peut parler d'un point de transition, en se rendant compte de la totalité des phénomènes.

Il n'y a donc d'autre différence entre les équilibres chimiques des systèmes condensés et les équilibres des paragraphes précédents, que la différence dans l'état physique des phases qui y entrent. Ainsi que l'équilibre physique

de la fusion, les équilibres chimiques des systèmes condensés sont caracterisés par l'absence d'une phase gazeuse. Une comparaison avec ce phénomène physique est donc fort à propos; mais — de même que la fusion n'est qu'une des formes de l'équilibre physique hétérogène — les équilibres des systèmes condensés ne sont que la troisième forme de l'équilibre chimique hétérogène.

Nous allons donc envisager les exemples connus. Ils seront distingués de nouveau d'après le nombre des corps constituants, et ensuite d'après le degré d'hétérogénéité, indiqué par le nombre des phases coexistantes.

On aura de nouveau un équilibre complet dans le cas de $n+1$ phases de n corps constituants. Ces équilibres présenteront la plus complète analogie avec la fusion. La même équation thermodynamique, qui a été employée pour faire connaître la variation de la température d'équilibre avec la pression dans les équilibres de vaporisation et de volatilisation, pourra encore servir ici (p. 270). Chaque phase liquide aura une composition définie à chaque température. La variation de cette composition n'est cependant connue dans aucun cas jusqu'ici.

Quant à l'équilibre hétérogène incomplet, l'étude n'en est pas encore commencée.

I. SYSTÈMES FORMÉS D'UN SEUL CORPS.

Il n'y a qu'une seule forme d'équilibre hétérogène possible, l'équilibre hétérogène complet entre deux modifications du corps.

A part la fusion, on ne peut s'imaginer que la transformation d'un état liquide dans un autre état liquide isomérique ou bien une même transformation entre deux états solides isomériques. Les exemples connus appartiennent à la seconde classe. Je n'ai qu'à rappeler les transformations dans l'état cristallin des corps polymorphes, tels que le soufre, l'iodure mercurique, le nitrate d'ammonium etc. et ensuite la transformation du cyamélide en acide cyanurique.

Dans tous ces exemples on n'a déterminé que la température de transformation sous la pression atmosphérique, et l'on a vu que ces transformations sont complètes à température constante, parce que cette pression se maintient constante d'elle-même.

C'est un des mérites de M. Reicher d'avoir déterminé le premier, au moins pour un seul exemple, la variation de cette température avec la pression [1]). Il trouva pour l'équilibre

Soufre rhombique $\rightleftarrows$ soufre monosymmétrique

les valeurs suivantes:

$$P = 16 \text{ atm.} \qquad t = 96^{\circ}.2$$
$$P = 4 \quad \text{„} \qquad t = 95^{\circ}.6.$$

Il démontra que ces valeurs s'accordent avec l'équation:

$$\frac{Tdp}{dt} = \frac{Q}{dv}$$

et qu'il y a ainsi le parallélisme le plus complet avec le phénomène de la fusion.

Il n'est pas douteux, qu'une étude approfondie ne révélât pour toutes les transformations de cette classe, l'existence d'une courbe d'équilibre. Pour la transformation du soufre cette courbe est ascendante $\left(\frac{dp}{dt} = \text{positif}\right)$, parce que la transformation qui absorbe de la chaleur ($Q = +$) est accompagnée d'une dilatation ($dv = +$).

Peut-être y aurait-il entre les autres exemples un représentant de l'autre cas possible ($dv = -$), ce qui donnerait une courbe descendante (abaissement de la température de transformation).

Comme c'est le cas dans les phénomènes de la fusion, la

---

1) Ce Rec. II, 246. Il convient de remarquer, que cette transformation a été étudiée au sein d'un liquide (CS_2), qui sans doute a accéléré l'établissement de l'équilibre. On a peine à concevoir comment un tel équilibre pourrait s'établir entre les deux corps solides seuls. M. Ostwald en nie même la possibilité (Allgem. Chemie II, 642). Certainement il serait important si l'on pouvait étudier un tel cas.

valeur de dv est relativement petite, de sorte que $\frac{dp}{dt}$ est fort grand. Un accroissement important de la pression est nécessaire pour élever la température d'équilibre même d'une petite valeur. Cette circonstance explique, pourquoi l'analogie de ces transformations avec les équilibres hétérogènes des §§ 2 et 3 ne saute pas aux yeux au premier abord.

Dans ces derniers exemples l'existence d'une phase gazeuse est la cause, que d'ordinaire la transformation, qui s'accomplit à température constante, est accompagnée d'un changement de volume assez notable — qu'une légère transformation, provoquée par la chaleur, suffit pour amener un changement notable de la pression et en même temps de la température de l'équilibre.

Dans les transformations, que nous envisageons maintenant (p. e. S_m et S_r), une telle expérience est presque impossible, vue la petitesse de la variation du volume. Une transformation partielle du système ne change en général pas assez la pression, pour influencer notablement la température de l'équilibre, à moins que le système n'occupe entièrement ou à peu près le volume de l'appareil — circonstance qu'on ne peut guère réaliser.

Ainsi on procédera dans l'étude des points de fusion et des équilibres analogues presque toujours de la manière inverse, et l'on appliquera une pression forte extérieure pour observer la variation de la température d'équilibre.

II. SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX CORPS.

L'équilibre hétérogène complet exige la présence de trois phases. On pourra donc distinguer les cinq cas [1]) suivants:

A. Equilibre entre une phase solide et deux phases liquides.

B. „ „ „ „ liquide „ „ „ solides.

---

1) Je n'ai pas fait mention de l'équilibre entre trois phases liquides, parce qu'il est fort improbable que deux corps liquides non miscibles pourraient encore en se combinant former une troisième phase liquide.

C. Equilibre entre trois phases solides.

D. „ incomplet entre une phase liquide et une phase solide.

E. Equilibre incomplet entre deux phases liquides.

A. *Equilibre entre une phase solide et deux liquides.* Je puis citer comme exemples la décomposition de quelques hydrates de gaz en solution de gaz et gaz liquéfié, étudiés par moi-même.

$$SO_2 . 7\,H_2O \rightleftarrows SO_2 \approx xH_2O + H_2O \approx ySO_2$$
$$HCl . H_2O \rightleftarrows HCl \approx xH_2O + H_2O \approx yHCl$$
$$HBr . H_2O \rightleftarrows HBr \approx xH_2O + H_2O \approx yHBr.$$

Pour ces trois cas les courbes d'équilibre ont pu être déterminées jusqu'à $p = 250$ atm. Elles ressemblent quant à leurs directions beaucoup à la courbe de fusion simple, en ce que la température de l'équilibre ne varie que légèrement avec la pression. La vérification de l'équation :

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}$$

n'a pas été possible jusqu'ici, faute de connaissance des valeurs de Q et de dv, dont la détermination présente de grandes difficultés. Je fais observer encore que les valeurs de x et y varieront avec la température et qu'on ne connaît que la valeur de y pour la température la plus basse à laquelle les trois phases puissent coexister.

Les valeurs de Q et de dv sont dans tous ces exemples positives. Les courbes sont donc ascendantes (type paraffine). De telles courbes pourront encore exister pour les équilibres :

$$Cl_2\,8\,H_2O \rightleftarrows Cl_2 \approx xH_2O + H_2O \approx yCl_2$$
$$Br_2 . 10\,H_2O \rightleftarrows Br_2 \approx xH_2O + H_2O \approx yBr_2,$$

mais il y a seulement une température d'équilibre connue, celle qui correspond à la pression minimum.

B. *L'équilibre entre une phase liquide et deux phases solides* comprend les transformations, soit de deux corps solides en

un liquide, soit d'un corps solide en un autre corps solide et un liquide.

Il existe bon nombre d'exemples, qu'on peut ranger dans ces catégories. Cependant les courbes d'équilibre n'ont été déterminées pour aucune d'entre elles, à cause de la grande difficulté des expériences.

1· A la première rubrique appartiennent les équilibres entre la glace et un sel, qui peuvent exister ensemble en présence d'une solution du sel au point cryohydratique sous une pression d'une atmosphère (Guthrie); mais qui pourront exister aussi à des températures plus ou moins élevées, si l'on élève la pression. Exemple:

$$ZnSO_4 . 7\,H_2O + 13\,H_2O \text{ solide} \rightleftarrows 20\,H_2O \equiv ZnSO_4.$$

On peut y ajouter les équilibres suivants:

$$SO_2 . 7\,H_2O + H_2O \text{ solide} \rightleftarrows H_2O \approx xSO_2$$
$$Cl_2 . 8\,H_2O + H_2O \text{ solide} \rightleftarrows H_2O \approx xCl_2$$
$$Br_2 . 10\,H_2O + H_2O \text{ solide} \rightleftarrows H_2O \approx xBr_2$$
$$HBr . H_2O + HBr . 2\,H_2O \rightleftarrows H_2O \approx xHBr$$
$$AzH_4Br . AzH_3 + AzH_4Br . 3\,AzH_3 \rightleftarrows AzH_4Br \approx xAzH_3.$$

Pour ces équilibres aussi on ne connaît, d'après mes recherches, qu'une seule température, soit celle qui correspond à la plus petite pression, sous laquelle les phases peuvent coexister.

En élévant la pression, cette température s'élèvera dans les deux derniers exemples, parce que la fusion des deux corps dans le liquide est accompagnée d'une augmentation de volume.

Pour les trois premiers exemples au contraire j'ai calculé [1]) que la fusion simultanée de l'hydrate et de la glace est accompagnée d'une contraction, de sorte que la température de ces équilibres sera abaissée par la pression. C'est également le cas dans les équilibres susdits entre la glace et

---

1) D'après les densités, que j'ai publiées déjà.

plusieurs sels, qui donnent par fusion simultanée une solution aqueuse. Si l'on calcule d'après les observations de M. Guthrie le changement de volume qui accompagne cette fusion dans le point cryohydratique, on trouve presque toujours une contraction: seulement le système formé de glace et de sulphate de zinc semble offrir une dilatation, ce qui serait cause que la température de l'équilibre s'élèvera avec la pression [1]). On retrouvera donc dans la fusion simultanée de deux corps, les deux types de courbes d'équilibre, que présente la fusion simple.

2. La transformation d'un corps solide en un autre corps solide et un liquide, ne peut être appuyée jusqu'à présent, que par la prétendue fusion des sels hydratés, qui en réalité se séparent en un sel moins hydraté et une solution plus hydratée. Ces équilibres n'ont été étudiés jusqu'ici. On connaît tout au plus pour quelques sels la température de ces équilibres sous une pression d'une atmosphère. Le signe des variations de volume fera connaître de nouveau la direction de la courbe d'équilibre à des pressions plus élevées.

Il convient de rappeler encore, que dans tous ces équilibres la composition de la phase liquide variera le long des courbes.

C. Je ne connais aucun exemple pour ce cas.

D. *Un équilibre heterogène incomplet entre une phase solide et une phase liquide, renfermant deux corps constituants.* A température constante l'équilibre pourra s'établir entre la phase solide et des solutions de compositions différentes, chacune sous une pression convenable.

En partant donc d'un état d'équilibre quelconque, un changement de pression sera cause, soit qu'une partie du corps solide se déposera, soit qu'une partie entrera en solu-

1) L'expérience m'a cependant fait voir qu'il y a aussi dans ce cas contraction.

tion; de sorte que le volume et la composition du liquide varient en même temps [1]).

Il faut faire exception pour le cas où le liquide a la même composition que le corps solide. Alors un changement de pression à température constante produira solidification ou fusion, jusqu'à ce que la pression primitive se soit rétablie. Ainsi dans ce cas spécial il y a pression constante à chaque température. L'égalité de composition des deux phases [2]) est cause, que la fusion se produit comme pour les corps qui ne se dissocient pas. On obtient alors une seule courbe d'équilibre, dont j'ai démontré l'existence pour l'hydrate bromhydrique $HBr . 2 H_2O$, et qu'on retrouvera dans les quelques sels hydratés qu'on pourra chauffer sans décomposition jusqu'à leur point de fusion réel [3]).

E. *Equilibre incomplet entre deux phases liquides.* Ce cas a beaucoup d'analogie avec le précédent. Seulement ici les deux phases auront une composition variable.

A chaque température la composition des deux phases variera avec la pression. Je ne connais aucun exemple de deux liquides non miscibles, pour lesquels ces compositions coexistantes aient été déterminées.

III. SYSTÈMES FORMÉS DE PLUS DE DEUX CORPS.

L'étude de ces équilibres est à peine commencée. Dans le cas de trois corps l'équilibre hétérogène complet pourra exister entre:

A. trois phases solides, une liquide;
B. deux „ „ deux liquides;
C. une phase solide, trois liquides;
D. quatres phases solides.

---

1) Voir pour la représentation graphique de ces cas mon mémoire sur l'hydrate $HBr . 2 H_2O$: Tome V, 362.

2) Comparez une pareille particularité dans les équilibres de volatilisation, p. 274 et de vaporisation, p. 282.

3) Tome V, 358, 407.

A. Il n'y a jusqu'ici d'autres exemples dans cette catégorie, que l'équilibre entre un sel double, ses deux composants et une solution aqueuse. Les recherches récentes de MM. VAN 'T HOFF et SPRING [1]) ont démontré l'existence d'une courbe d'équilibre dans le cas de l'acétate double de cuivre et de calcium, qui se décompose en deux acétates simples hydratés et une solution:

$$(Ac)_4CaCu\,.\,8\,H_2O \rightleftarrows (Ac)_2Ca\,.\,H_2O + (Ac)_2Cu\,.\,H_2O + H_2O \approx \begin{matrix} x(Ac)_2Ca \\ y(Ac)_2Cu \end{matrix}$$

Comme cette décomposition est accompagnée d'une contraction, la température d'équilibre, qui se trouve à 77° sous une pression d'une atmosphère, est abaissée par la pression (± 12° par 1000 atmosphères).

Le cas inverse se présenterait dans l'étude d'autres sels doubles.

B et D. Je ne connais pas d'exemple qui rentre dans une de ces catégories.

C. De cette rubrique encore, aucun exemple n'a été étudié. On en rencontrerait en poursuivant l'étude des combinaisons telles que

$$CHCl_3\,.\,2\,H_2S\,.\,23\,H_2O.$$

Au-dessus d'une certaine température le gaz sulfhydrique sera liquéfié et ainsi l'équilibre consistera dès ce point entre la combinaison solide et les trois composants liquides, chacun saturé des deux autres.

Je m'abstiens d'une énumération des cas d'équilibre incomplet possibles, parce que les exemples manquent entièrement.

---

1) Rec. VI, 91 et 137.

Sur les points triples et multiples, envisagés comme points de transition.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Après l'aperçu précédent des phénomènes d'équilibre, rangés d'après l'état physique des phases coexistantes, il devient possible d'entrer dans la question des points de transition.

Je crois avoir fait ressortir l'utilité de distinguer les équilibres des systèmes condensés comme forme spéciale de l'équilibre hétérogène, qui présente en tous points une analogie parfaite avec l'équilibre physique de la fusion. Au contraire, je n'ai pu accepter comme trait distinctif de cette forme d'équilibre (voir p. 295), l'existence d'un point de transition, dans le sens que M. VAN 'T HOFF avait attaché à cette expression. Je veux maintenant développer mon opinion qu'on peut employer le terme „point de transition" pour caractériser des points singuliers dans les équilibres hétérogènes complets, qui présentent une analogie parfaite avec les points triples des équilibres physiques.

Pour ce but je veux rappeler d'abord (voir p. 269), comment on procède graduellement de l'équilibre homogène à l'équilibre hétérogène complet, à mesure que le nombre des phases coexistantes s'accroît. Nous avons vu que ce dernier état est atteint au moment qu'on a $n + 1$ phases de n corps. Dans ce cas il existe une série de températures, pour lesquelles un changement de volume n'influence pas sur la pression d'équilibre.

Maintenant il peut se présenter, qu'en poursuivant la courbe (p, t) de cet équilibre dans l'un ou dans l'autre sens, on arrive à un point où l'une des phases va disparaître pour être remplacée peu à peu par une phase nouvelle. Dès ce moment un refroidissement ou un échauffement prolongé ne peut influencer la température du système, aussi longtemps que la transformation n'est pas accomplie. Pendant ce temps la pression reste nécessairement constante.

La transformation accomplie, on a obtenu un nouveau système de $n+1$ phases, qu'on pourra poursuivre à d'autres températures et pressions.

Le point de transition est donc un point de rencontre de deux courbes d'équilibre pour $n+1$ phases dont n sont égales [1]), de sorte qu'il peut exister dans ce point $n+2$ phases.

On peut cependant ranger ces mêmes $n+2$ phases dans $n+1$ systèmes de $n+1$ phases, de sorte que ce même point doit être un point final non seulement de deux courbes d'équilibre, mais de $n+1$.

Pour chacun de ces équilibres une seule phase disparaît lorsque le système arrive dans le point de transition. Je vais démontrer maintenant, que cette conception s'accorde avec la signification des points triples dans les équilibres physiques, et avec les phénomènes de transformation dans les équilibres chimiques qui sont suffisamment connus.

---

§ 1. Point triples.

I. POINTS TRIPLES DANS LES ÉQUILIBRES PHYSIQUES.

Le point triple est le seul point dans lequel peuvent coexister l'état solide, liquide et gazeux d'un même corps.

1) Comparez Tome V, p. 394 ligne 5 où il faut lire: „elles ne peuvent avoir moins de deux phases en commun."

Il est donné par l'intersection des courbes de volatilisation (I), de vaporisation (II) et de fusion (III).

Les deux premières sont toujours ascendantes (Q et dv positifs), la troisième peut être aussi descendante (dv négatif). De là deux cas, représentés par les figures ci-jointes.

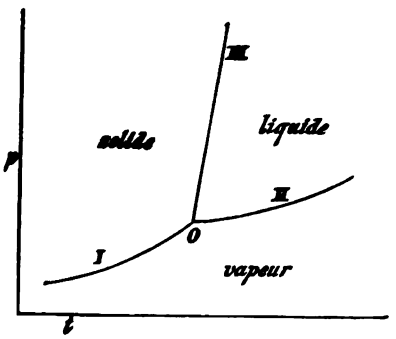


Fig. 1.

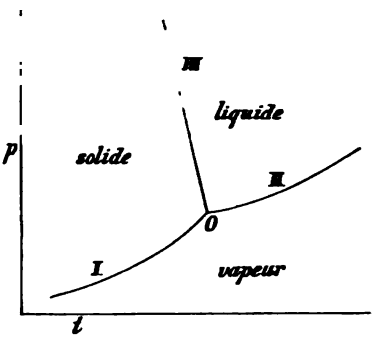


Fig. 2.

La fig. 1 représente le phénomène pour le soufre, l'iode, le brome, le phosphore, l'acide acétique, la paraffine etc. dont les volumes dans l'état liquide sont plus grands que dans l'état solide. Pour aucun corps les trois courbes ne sont encore connues. Pour quelques-uns la troisième seule a été déterminée (paraffine, spermacéti) pour d'autres les courbes I et II (voyez les exemples p. 270).

La fig. 2 représente le cas de l'eau, dont le volume dans l'état liquide est plus petit que dans l'état solide. Les trois courbes sont connues.

Considérons maintenant les transformations, qui se produisent dans le point O, en y arrivant le long des courbes I, II, III.

Premier cas. Suivons la courbe I avec une quantité des phases solides et gazeuses, renfermées dans un vase clos. En élevant la température, la phase solide diminue et la phase gazeuse s'accroît. En même temps la pression augmente. Dans le point O la pression deviendrait plus grande que celle, qui peut exister au-dessus de la phase

liquide — et celle-ci vient d'apparaître. Si l'on continue à fournir de la chaleur, le corps solide continue à fondre, tandis que p et t restent constantes. La fusion étant accompagnée d'une augmentation de volume, une partie de la vapeur change aussi en liquide et la transformation qui s'accomplit peut être traduite par la formule

solide + vapeur —> liquide.

Il est clair, qu'il y a un rapport constant entre les quantités de la phase solide et de la phase gazeuse, qui se transforment ensemble en liquide. Il dépendra donc du rapport de ces phases au moment que le système arrive en O, lequel des deux disparaîtra totalement. Si, comme c'est d'ordinaire le cas dans les expériences, la quantité de vapeur est assez grande, la transformation dans le point O continuera jusqu'à disparition complète du corps solide. Dès ce moment la température s'élève et l'on passe sur la courbe II.

Si au contraire le volume de vapeur est assez petit (voir p. 298), celui-ci pourra disparaître avant que le corps solide soit transformé en entier. Dès ce moment on passe sur la courbe III. L'échauffement prolongé élève alors la température et la pression d'une manière continue.

Pour résumer: en fournissant de la chaleur au système solide + vapeur, il y a dans le point triple transformation en liquide, pendant que température et pression restent constantes, jusqu'à disparition complète soit de la phase solide, soit de la phase gazeuse.

Suivons maintenant la courbe II. Si l'on enlève de la chaleur au système liquide + vapeur, la température et la pression s'abaissent. On parcourt la courbe II tandis que la phase liquide s'accroît et la phase gazeuse diminue. En arrivant au point triple il y a solidification, parce que la tension deviendrait plus grande que celle, qui peut exister au-dessus de la phase solide. Mais, comme la solidification est accompagnée d'une diminution de volume, une petite

partie du liquide se vaporise encore pour maintenir la pression constante. La transformation qui se produit donc dans le point triple, en enlevant de la chaleur au système vapeur + liquide, se traduit par le symbole:

liquide —> solide + vapeur.

La transformation du liquide deviendra complète, et à partir de ce moment on passe sur la courbe I.

Suivons encore la courbe III. Si l'on enlève de la chaleur au système solide + liquide (remplissant le volume entier), on descend d'abord le long de la courbe III, tandis qu'il y a solidification graduelle du liquide, diminution de pression et abaissement de température.

En arrivant au point triple on a atteint la plus petite pression sous laquelle les phases solide et liquide peuvent exister. Une nouvelle solidification amène donc en même temps une vaporisation partielle pour maintenir cette pression minimum dans l'espace, rendu disponible par la contraction, qui accompagne la solidification. La transformation:

liquide —> solide + vapeur.

se continuera jusqu'à disparation totale du liquide; après quoi il y aura abaissement de température et passage sur la courbe I.

La transformation, qui s'accomplit dans le point triple en enlevant de la chaleur, est donc la même, soit qu'on arrive le long de la courbe III ou de la courbe II.

On peut réunir les transformations dans le symbole:

solide + vapeur $\rightleftarrows$ liquide . . . . . (1)

si l'on emploie le signe —> pour désigner le sens dans lequel la transformation s'accomplit en fournissant de la chaleur au système, et le signe <— lorsqu'on enlève de la chaleur.

Deuxième cas. En arrivant avec le système solide + vapeur (courbe I) dans le point triple, il y a fusion, accom-

pagnée de contraction. Une partie du solide doit donc encore se vaporiser pour maintenir la pression constante. La transformation s'accomplit donc d'après le symbole:

solide —> liquide + vapeur.

Le même cas se présente lorsqu'on arrive avec le système solide + liquide (courbe III).

Au contraire, en enlevant de la chaleur au système: liquide + vapeur, la solidification qui se présente dans O fait accroître le volume, de sorte qu'une partie du gaz doit disparaître aussi, et qu'après transformation accomplie il sera disparue soit la phase liquide soit la phase gazeuse. C'est ce qui s'accorde avec la figure qui démontre, qu'en abaissant la température, on peut passer du point O soit sur I soit sur II.

Pour ce deuxième cas la transformation en fournissant ou en enlevant de la chaleur se traduit donc par la formule:

solide $\rightleftarrows$ liquide + vapeur . . . . (2).

On peut déduire du précédent les règles suivantes.

Les phases qui existent dans le point triple prennent part toutes les trois à la transformation, qui s'accomplit sans changement de p ou de t, si l'on fournit ou enlève de la chaleur.

Dans l'une des directions le point triple est un point de transition pour une seule phase; dans l'autre elle peut être un point de transition pour chacune des deux autres, d'après la relation qui existe entre leurs quantités. La phase qui disparaît toujours dans l'une des directions est celle, pour laquelle la température du point triple est une limite de sa région, comprise entre deux courbes d'équilibre.

Ainsi la fig. 1 fait voir que les régions de la vapeur et de l'état solide s'étendent des deux côtés du point O, quant à la température; tandis que ce même point est une limite inférieure de température pour la région de l'état liquide. Or, la phase liquide est celle, qui disparaît toujours en enlevant de la chaleur.

De même dans la fig. 2 le point O est une température maximum pour l'état solide, qui d'après le raisonnement précédent, disparaît toujours en fournissant de la chaleur.

L'ambiguité, qui reste quant à la transition dans les directions inverses, se traduit aussi dans la figure. Dans ces directions la courbe (I dans fig. 1, II dans fig. 2) qui représente l'équilibre entre les deux phases qui peuvent l'une ou l'autre disparaître, peut poursuivre au delà du point triple dans deux autres courbes, qui représentent chacune l'équilibre entre l'une des deux phases avec la troisième qui apparaît dans O.

Ainsi la seule inspection de la figure suffit, pour se rendre compte des transitions qui se passent dans le point triple.

II. POINTS TRIPLES DANS LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES.

Si l'on compte dans le domaine de la chimie les transformations allotropiques et isomériques, il y aura à distinguer plusieurs groupes de phases dans des points triples.

A. D'abord on peut se représenter *une phase solide, liquide, et gazeuse,* comme dans les équilibres physiques, mais avec cette différence, qu'il y a isomérie ou polymérie entre une des phases et les deux autres. Tel cas se présenterait p. e. si l'on pouvait avoir en état d'équilibre le phosphore rouge, liquide et sa vapeur ($P_r\, P_l\, P_v$).

Cette coexistence ne pourrait avoir lieu que dans le point d'intersection des deux courbes pour les équilibres $P_r \rightleftharpoons P_v$ et $P_l \rightleftharpoons P_v$.

Il est à présent impossible de dire, si la continuation de ces deux courbes à des températures plus élevées (voyez p. 272) pourrait mettre au jour un tel point. Sinon, les états $P_r\, P_l$ seraient tout à fait incompatibles.

Jusqu'ici il manque donc entièrement d'exemple appartenant à cette rubrique.

B. En second lieu on peut s'imaginer un point triple dans lequel coexistent *deux phases solides et une gazeuse.*

1. L'exemple qui semble le mieux connu est celui dans lequel les deux phases solides sont le soufre rhombique et le soufre monosymmétrique.

La transformation de S_r en S_m qui absorbe de la chaleur, étant accompagnée d'une dilatation (p. 297) la figure ci-jointe

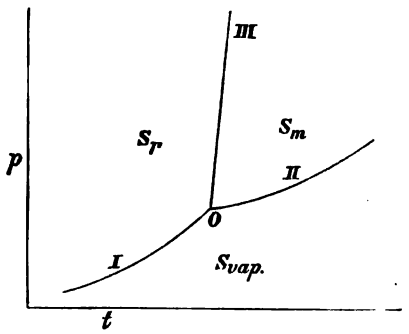


Fig. 3.

représentera les courbes, qui par leur intersection font naître le point triple. Les courbes I et II représenteront les tensions de vapeur de S_r et S_m. Ces courbes n'ont pas encore été déterminées. La IIIième est la courbe dont M. Reicher (p. 297) a déterminé deux points. La tension de vapeur du soufre au-dessous de 100° étant fort petite, on peut accepter 95°.4 pour la température du point O, parce que 95°.6 correspond à 4 atm. sur la courbe III et $\frac{dt}{dp} = 0°.05$ pour 1 atm.

Comme la figure répond au premier cas des points triples précédents, on peut par un raisonnement analogue à celui de p. 306—308 déduire dans quel sens le point O est un point de transition.

On trouve aisément que les transformations, qui s'accomplissent dans le point O, se traduisent par le symbole:

$$S_r + S_{vap.} \rightleftarrows S_m.$$

Le point O est donc toujours un point de transition pour

le soufre monosymmétrique. La figure le démontre, en ce que la région de S_m (comprise entre les courbes II et III) a une limite inférieure dans ce point. Si l'on arrive dans O par III on par II, c'est toujours le soufre monosymmétrique qui disparaît lorsqu'on enlève de la chaleur.

Dans l'autre direction la transformation, qui s'accomplit dans O en fournissant de la chaleur, finit par disparition soit de S_r soit de $S_{vap.}$; ce qui dépendra encore ici des quantités de ces phases. La figure démontre la possibilité qu'en partant de O on puisse s'avancer vers des températures plus élevées, soit le long de II, soit le long de III.

2. Un autre exemple de la même catégorie se retrouve chez les isomères de l'acide cyanique. Les deux états solides sont: la cyamélide, qui se forme par condensation de l'acide cyanique gazeux au-dessous de 150°, et l'acide cyanurique, qui résulte de la condensation au-dessus de 150°.

MM. Troost et Hautefeuille [1]) ont déterminé les tensions de transformation de l'acide cyanurique entre 160° et 350°. On en déduit qu'à 150° la tension sera environ 50 m.m. Ce sera la pression dans le point triple (O fig. 3), limite inférieure de la courbe II. Au-dessous de cette température il doit donc exister une courbe I pour l'équilibre entre la cyamélide et l'acide gazeux. Les auteurs nommés n'ont pu la déterminer, à cause de la lenteur extrême avec laquelle s'établit cet équilibre [2]).

Dans le point triple commencera une courbe III pour l'équilibre entre les deux corps solides, qui sera ici ascendante, parce que le volume spécifique de la cyamélide est plus

---

1) Ann. Ecole Normale [2] II, 261.

2) La transformation de la cyamélide en acide cyanurique à 150° exige aussi beaucoup de temps, de sorte que le premier corps peut même subsister encore à des températures plus élevées. Ainsi s'explique le fait observé par les auteurs, que les tensions de la courbe II sont également produites par la cyamélide que par l'acide cyanurique. Les tensions observées sont celles, qui correspondent au corps stable (acide cyanurique); la présence de la cyamélide n'est possible que par un retard dans sa transformation.

petit que celui de l'acide cyanurique. La fig. 3 peut donc représenter entièrement cet exemple.

O sera ici le point de transition pour l'acide cyanurique, qui ne pourra exister au-dessous de 150°, quelle que soit la pression. Pour la cyamélide cette température n'est une limite supérieure, que si l'on considère ce corps en présence d'un volume de vapeur d'acide cyanique assez grand, pour que ce corps dernier ne disparaisse pas dans la transformation en O.

3. Il n'y a plus d'exemples pour lesquels une ou plusieurs des courbes I, II, III soient connues. Pour la plupart des corps solides, qui peuvent exister à deux états isomériques ou allotropiques (voyez p. 296), les tensions seront tellement petites, que les courbes I et II ne sauraient être déterminées. Ce qu'on a nommé le point de transition pour deux états de ces corps, n'est autre que le point de la courbe III, qui correspond à une pression d'une atmosphère. Cette température est connue déjà pour plusieurs de ces équilibres. Elle différera fort peu de la température du point O, parce que pour la courbe III la valeur de $\frac{dT}{dp}$ pour $dp = 1$ atm. sera toujours fort petite.

Le point O sera un point de transition pour celui des deux corps allotropiques, dont la région a une limite inférieure ou supérieure dans ce point.

C. L'existence d'un point triple dans lequel peuvent coexister *deux phases solides et une liquide*, se laisse prévoir pour le soufre. En effet, à partir de 95°.4 (p. 311) le soufre rhombique et monosymmétrique peuvent coexister. La courbe de M. Reicher ($O_1 O_4$ fig. 4) exprime l'équilibre entre ces deux états.

Comme le S_m fond à 120°, S_m et S_{fondu} pourront coexister à partir de cette température sous des pressions plus élevées (courbe $O_2 O_4$). Cette courbe de fusion n'a pas encore été déterminée expérimentalement, mais on peut calculer

[illegible]

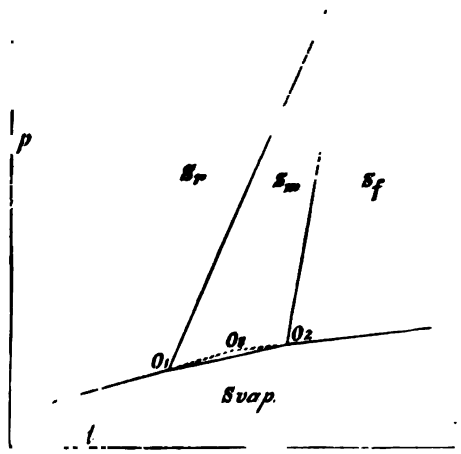


Fig. 4.

courbes aient un point d'intersection O_4, que j'ai calculé à + 135° et ± 400 atmosphères.

Ce serait le seul point dans lequel S_r, S_m et S_f pourraient coexister, et une limite de température supérieure pour S_m, tandis que S_r et S_f pourraient encore coexister à des pressions et températures plus élevées. Ces valeurs formeraient la troisième courbe, qui commencerait dans O_4, et qui, prolongée au-dessous de ce point, passerait par O_3, le point de fusion de S_r (115°) pour le cas où la transformation de S_r en S_m soit en retard.

D. K. On ne connaît pas d'exemples d'un équilibre entre *deux phases liquides et une phase gazeuse ou solide.* On n'a pas étudié de transformations réversibles entre deux corps liquides isomères ou polymères, et encore est-il fort pro-

bable que ces liquides pourraient se mélanger, de sorte qu'il n'y aurait pas d'équilibre hétérogène.

F. Des exemples d'un équilibre entre *trois phases solides* d'un même corps sont également inconnus. Peut-être serait-il possible, que pour les corps polymorphes (p. e. nitrate d'ammonium) deux courbes d'équilibre entre les états $\alpha + \beta$ et $\beta + \gamma$ se rencontrassent (voyez le cas C). Leur point d'intersection serait un point triple dans lequel pourraient coexister les états allotropiques α, β, γ.

Résumons maintenant succinctement la signification des points triples.

1°. Un point triple représente la température et la pression uniques, qui rendent possible la coexistence de trois phases hétérogènes d'un même corps. Dans ce point se rencontrent trois courbes, représentant les équilibres des trois systèmes de deux phases, qu'on peut former de ces trois phases. Ces courbes divisent le plan (p, t) dans trois régions, chacune pour une des phases.

2°. En enlevant ou en fournissant de la chaleur, on passe du point triple sur une des trois courbes par la disparition d'une des phases, à cause d'une transformation dans laquelle elles participent toutes les trois.

Dans l'une des directions c'est une phase déterminée, dans l'autre elle peut être l'une des deux autres, selon la proportion de leurs quantités.

3°. Le point triple est toujours un „point de transition" dans l'une des directions pour une seule phase.

Dans le cas où l'une des trois phases du point triple est un gaz, le point triple peut être aussi un point de transition dans l'autre direction, à condition que la phase gazeuse soit en excès (*circonstances ordinaires des expériences*).

4°. Le point triple est une limite de température (inférieure ou supérieure) pour celle des phases qui disparaît totalement.

D'un côté du point triple (quant à la température) se trouve une courbe d'équilibre, de l'autre côté deux. Le point triple est un point de transition dans la direction où se trouve une seule courbe, et la phase qui disparaît est celle, dont la région est comprise entre les deux autres.

5°. Le point triple est une limite pour chacune des trois courbes.

Dans les équilibres physiques entre solide, liquide et vapeur, la courbe de vaporisation atteint une autre limite dans la température critique, où l'hétérogénéité disparaît. Pour les courbes de fusion et de volatilisation des limites aussi critiques ne sont pas connues jusqu'à présent.

Dans les équilibres chimiques l'existence de plus de trois phases pour certains corps, rendra possible plusieurs points triples. Il peut en résulter, que quelques courbes d'équilibre se trouveront de deux côtés limitées par des points triples, tandis que d'autres s'étendront jusqu'aux limites critiques.

L'existence de trois points triples fait entrevoir la possibilité que la région d'une seule phase se trouve limitée de tous côtés (p. 313 C).

---

§ 2. Points quadruples.

Dans un mémoire récent (Tome V, 393) j'ai eu l'occasion de fixer l'attention sur l'existence de points quadruples dans les équilibres de systèmes formés de deux corps. Je crois avoir fait ressortir alors toute l'analogie avec les points triples des équilibres physiques. De même que le point triple est le seul point, dans lequel puisse coexister trois phases d'un même corps — le point quadruple est le seul point dans lequel puissent coexister en équilibre quatre phases formées de deux corps composants. Ces points résultent de l'intersection de quatre courbes d'équilibre, chacune pour

trois phases, représentant les quatre manières dont les quatre phases peuvent être groupées trois par trois.

Je me suis alors principalement occupé d'envisager les différentes manières, dont cette intersection pouvait avoir lieu, en vertu de la forme remarquable, que présente la courbe d'équilibre dans le cas d'une phase solide, liquide et gazeuse.

Je ne m'étais occupé qu'en passant de la signification de ces points comme points de transition.

C'est à ce but que je veux y revenir maintenant; je vais traiter d'abord les deux cas de points quadruples que j'ai pu accompagner de plusieurs exemples, pris dans mes recherches — pour faire passer ensuite en revue les autres groupes possibles de quatre phases.

Il est nécessaire de donner auparavant encore une exposition de la manière, dont les courbes d'équilibre pour trois phases formées de deux corps partagent le plan (p, t); ce cas étant un peu plus compliqué, que lorsqu'on a une courbe d'équilibre pour deux phases d'un seul corps.

Soient A, B, C les trois phases de deux corps constituants. Si la transformation qui s'accomplit à pression constante, en fournissant ou en enlevant de la chaleur au système, se traduit par:

$$A \rightleftarrows B + C$$

on comprend qu'on n'arrivera d'un point de la courbe à une température plus élevée qu'après la disparition totale de A. C'est à dire qu'à droite de la courbe les phases B + C peuvent seules coexister.

Au contraire, en enlevant de la chaleur, B + C se transforment en A, mais il dépendra de leurs quantités relatives, laquelle des deux phases subsistera avec A à gauche de la courbe (A + B ou A + C). On arriverait aux mêmes résultats en envisageant la transformation produite à température constante par un changement de pression.

Donc — tandis que des deux côtés d'une courbe d'équilibre pour deux phases d'un seul corps, on n'a qu'une région pour une seule phase — on trouve d'un côté d'une

courbe d'équilibre pour trois phases la région de deux des trois phases; de l'autre côté une région pour les deux autres systèmes de deux phases [1]).

Il va sans dire que de ce dernier côté les régions des deux systèmes ne s'étendront en général pas également loin.

On trouvera des exemples dans le traité des points quadruples.

A. *Points quadruples pour une phase solide, une gazeuse, deux liquides.* Les points de cette catégorie, connus d'après mes recherches, sont ceux dans lesquels peuvent coexister les corps suivants solides avec leurs deux composants à l'état liquide (chacun tenant en dissolution une partie de l'autre) et avec un mélange de ces composants dans l'état gazeux (voyez T. V, 396).

Points quadruples.

$Br_2 . 10\ H_2O$	6°.2	93 m.m
$SO_2 . 7\ H_2O$	12°.1	2.33 atm.
$Cl_2 . 8\ H_2O$	28°.7	± 6 „
$HBr . H_2O$	— 3°.3	10.5 „
$HCl . H_2O$	— 16°	± 15 „

On voit que parmi ces exemples il y en a quatre pour lesquels la pression est plus grande qu'une atmosphère (voyez p. 294).

Si nous désignons la combinaison solide par S, les deux phases liquides par $L_1\ L_2$, et la phase gazeuse par G, le

1) L'exposition que j'avais donnée Tome V, p. 395 est incomplète parce que je n'avais pas encore considéré cette complication. La distinction entre les deux espèces de points quadruples quant à la répartition des régions autour de ces points, comme je l'ai faite en ce lieu, n'est pas essentielle, comme on le verra dans la discussion des catégories A et B.

point quadruple est le point de rencontre des courbes d'équilibre entre $S L_1 G$ (I), $S L_2 G$ (II), $L_1 L_2 G$ (III), $S L_1 L_2$ (IV).

La figure ci-jointe représente le cas pour le système composé de SO_2 et H_2O, où $S = SO_2.7H_2O$, $L_1 = H_2O \approx xSO_2$, $L_2 = SO_2 \approx yH_2O$, $G = SO_2 + zH_2O$.

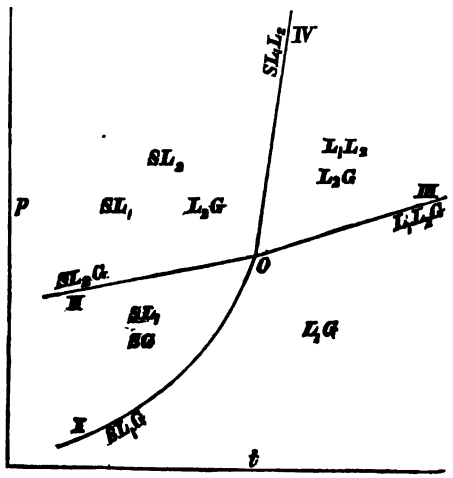


Fig. 5.

Envisageons maintenant les transitions qui se produisent dans O; d'abord en partant d'une température moins élevée. On arrive dans O soit par I soit par II. Sur la courbe I une élévation de température produit la transformation: $S \longrightarrow L_1 + G$. En arrivant au point O et en fournissant toujours de la chaleur, la transformation de S continue, mais au lieu d'une augmentation de la phase gazeuse il y a formation de la phase L_2 ($SO_2 \approx yH_2O$) et ainsi S se partage en $L_1 + L_2$. Comme cette transformation est accompagnée d'une dilatation et que la tension ne peut augmenter aussi longtemps que les quatre phases coexistent, une petite partie de la phase gazeuse disparaît aussi. Ainsi la transformation, qui s'accomplit dans O lorsqu'on fournit de la chaleur, se traduit par le symbole:

$$S + G \longrightarrow L_1 + L_2$$

Si l'on arrive dans O par la courbe II avec les phases SL_2G, L_1 est la phase nouvelle qui apparaît. La transformation dans le point quadruple reste la même.

Les quantités, dans lesquelles ces phases disparaissent ou apparaissent ensemble, se déterminent au moyen de leurs compositions, à condition de maintenir le volume total constant.

Si l'on arrive au point O en abaissant la température le long de la courbe IV, il y a transformation de $L_1 + L_2$ en S, et diminution de volume et de pression jusqu'à l'apparition de la phase gazeuse en O, de sorte que dans ce point en enlevant de la chaleur la transformation suivante s'accomplit:

$$S + G \longleftarrow L_1 + L_2.$$

En abaissant la température du système L_1L_2G, S est la phase nouvelle, qui apparaît dans le point quadruple en descendant par la courbe III; la transformation dans le point O reste la même.

Les transitions dans le point quadruple, en fournissant ou en enlevant de la chaleur s'expriment donc ensemble par le symbole (voyez p. 308):

$$S + G \rightleftarrows L_1 + L_2.$$

On en déduit d'abord, que toutes les phases prennent part à la transformation. Dans aucune des directions ce point est un point de transition pour une seule phase; mais seulement pour un système de deux phases, dont l'une ou l'autre peut disparaître, à mesure de leurs quantités présentes dans le point O.

Cette ambiguité se traduit dans la figure, en ce qu'on peut passer du point O à des températures plus élevées comme à des températures plus basses, le long de deux courbes — à mesure que l'une ou l'autre des deux phases qui se transforment ensemble, ait disparue la première [1]).

---

1) Dans les conditions ordinaires des expériences on aura en général une assez grande quantité de la phase gazeuse, pour qu'en élévant la température ce soit toujours S (non G) qui disparaisse, d'où résultera qu'on passe sur la courbe III. Avec cette restriction O serait dans la direction $\longrightarrow$ un point de transition pour la phase S.

Le même fait résulte de l'inspection des régions. Les transformations à pression constante, que la chaleur provoque, se traduisent pour les différents systèmes qui existent sur les quatre courbes par les symboles suivants:

I.	IV.	II.	III.
$S \rightleftharpoons L_1 + G$	$S \rightleftharpoons L_1 + L_2$	$L_2 \rightleftharpoons S + G$	$L_2 \rightleftharpoons L_1 + G$ [1]).

D'après l'exposition donnée p. 317 on en conclut que ces courbes sont les démarcations entre les régions suivantes:

I.	IV.	II.	III.
$\begin{matrix} S+G \\ S+L_1 \end{matrix} \Big\vert\, L_1+G$	$\begin{matrix} S+L_1 \\ S+L_2 \end{matrix} \Big\vert\, L_1+L_2$	$\begin{matrix} L_2+S \\ L_2+G \end{matrix} \Big\vert\, S+G$	$\begin{matrix} L_2+L_1 \\ L_2+G \end{matrix} \Big\vert\, L_1+G$

Ainsi la région de $S + G$ est comprise entre I et II
" " " " $S + L_1$ " " " I et II, et II et IV
" " " " $S + L_2$ " " " II et IV
" " " " $L_1 + L_2$ " " " III et IV
" " " " $L_1 + G$ " " " I et III
" " " " $L_2 + G$ " " " II et IV, et IV et III.

Ces systèmes sont inscrits dans la figure 5. On y voit que le point O est une température maximum pour la région comprise entre I et II. Ces courbes sont les limites pour la région des phases $S + G$, qui ne pourront coexister à des températures

---

1) Les équations de transformation, acceptées pour les systèmes des courbes II et III, impliquent que la composition de la phase L_2 est moyenne entre celles des phases S et G et L_1 et G; c'est-à-dire que L_2 contient une quantité plus grande de H_2O que la phase G. Mes récherches antérieures n'avaient pas fait connaître ces quantités, qui sont toutes deux fort petites. Si j'avais cependant accepté le cas inverse, les équations de transformation deviendraient:

$$S + L_2 \rightleftharpoons G \qquad\qquad L_1 + L_2 \rightleftharpoons G$$

Dans cette supposition la région de $G + L_2$ serait située au-dessous des courbes II et III. Or-c'est impossible, parce que la courbe de l'équilibre entre SO_2 liquide et vapeur (quantité de $H_2O = 0$) est située un peu au-dessus de I et III (voyez ce Rec. III, p. 38), et que cette courbe est nécessairement l'autre limite pour le système $L_2 + G$, composé de SO_2 et H_2O.

plus élevées que celle du point O. De même le point O est une limite inférieure de température pour le système $L_1 + L_2$ dont la région est comprise entre II et IV. Au contraire, chacune de ces phases peut coexister dans d'autres régions avec d'autres phases, de sorte que chaque phase existe des deux côtés du point O.

Il n'est pas nécessaire que les circonstances décrites se présentent toujours. Si dans la transformation de S en $L_1 + L_2$ il y avait diminution de volume, il serait néces-

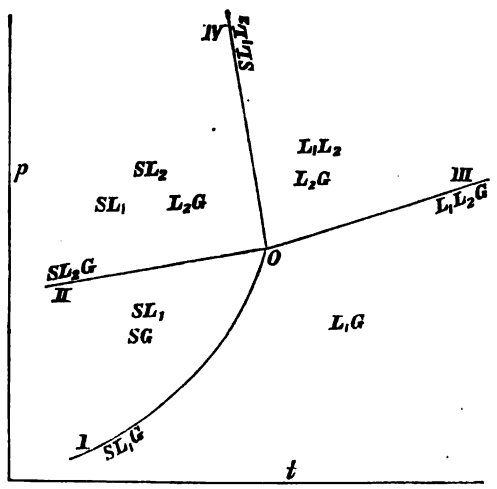


Fig. 6.

saire pour la conservation de la pression, qu'il y eût aussi formation d'une petite quantité de la phase G. Alors la transformation dans le point quadruple serait traduite par :

$$S \rightleftarrows L_1 + L_2 + G$$

et le point O serait un point de transition pour S en élevant la température ; tandis que dans la direction inverse une des trois autres phases pourrait disparaître. Mais cette particularité s'accuserait encore dans la figure ; car alors la courbe IV, qui dans les exemples connus jusqu'ici (voir

p. 299) est toujours ascendante, serait descendante (fig. 6). Alors les deux régions qui comprennent S (entre I et II, II et IV) finissent dans le point O, et l'on passe toujours de I, II, ou IV sur III avec disparition de S; tandis que dans l'autre direction il dépendra des quantités, laquelle des trois autres phases disparaîtra, de sorte qu'un abaissement de température peut conduire de O le long de trois courbes.

On pourrait encore avoir une direction différente de la courbe I. L'inspection des courbes et des régions qu'elles comprennent, montrera toujours d'une manière simple dans quel sens le point O sera un point de transition.

B. *Points quadruples pour deux phases solides, une liquide et une gaseuse.* Nommons ces phases S_1 S_2 L G.

1. Je donne d'abord une table des points quadruples pour lesquels p et t sont connus.

No.	S_1	S_2	L	G	t	p
1	H_2O solide	$SO_2.7H_2O$	$7H_2O \approx 0.61\ SO_2$	$SO_2 + xH_2O$	— 2°.6	211 m.m.
2	" "	$Cl_2.8H_2O$	$8H_2O \approx 0.01\ Cl_2$	$Cl_2 + xH_2O$	— 0°.24	244 "
3	" "	$Br_2.10H_2O$	$10H_2O \approx 0.025\ Br_2$	$Br_2 + xH_2O$	— 0°.3	43 "
4	$HBr.2H_2O$	$HBr.H_2O$	$2H_2O \approx 1.225\ HBr$	$HBr + xH_2O$	—15°.5	$2^1/_2$ atm.
5	$AzH_4Br.AzH_3$	$AzH_4Br.3AzH_3$	$AzH_4Br \approx 2.63\ AzH_3$	AzH_3	+ 6°.5	1.05 "

Des courbes d'équilibre entre S_1S_2G (III), S_1LG (II), S_2LG (I) et S_1S_2L (IV), qui se rencontrent dans ces points, la quatrième n'a pas encore été déterminée dans aucun cas (voyez p. 300). La direction en est cependant suffisamment connue pour pouvoir illustrer ces points quadruples par les deux figures suivantes.

La fig. 7 représente les exemples 4 et 5, sauf que dans l'exemple 5 la courbe II est ascendante, ce qui n'influence

cependant pas sur la signification du point O comme point de transition. Elle pourra représenter aussi les points cryohydratiques dans les cas (voyez p. 301) que le sel et la

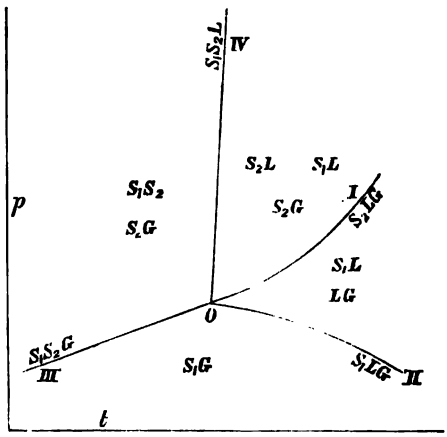


Fig. 7.

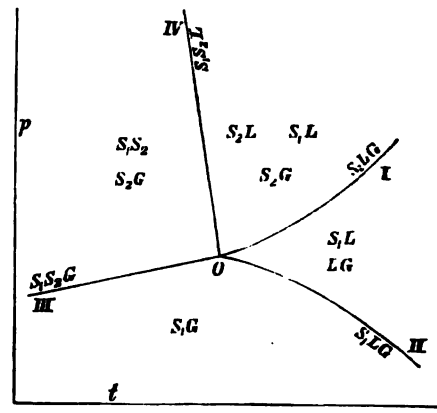


Fig. 8.

glace se dilatent en donnant par fusion simultanée une solution. Dans ces cas aussi la courbe II sera presque toujours ascendante (IIIième branche de la courbe S_1LG, Tome V, p. 406).

La fig. 8 représente les exemples 1—3. L'étude des courbes qui conduisent aux points cryohydratiques des sels, fera voir sans doute qu'elles rentrent pour la plupart dans la même catégorie (S_2 = glace, S_1 = sel).

Voyons maintenant dans quel sens ces points quadruples sont des points de transition.

Fig. 7. On arrive p. e. dans le point O avec le système $HBr.2H_2O + HBr.H_2O$ + vapeur. En fournissant toujours de la chaleur, les deux phases solides entrent en fusion et donnent un liquide de composition intermédiaire. La fusion étant accompagnée de dilatation il disparaît aussi une petite partie de la phase gazeuse. La transformation dans le point O se traduit donc par le symbole:

$$S_1 + S_2 + G \rightleftarrows L$$

En enlevant de la chaleur au système, qui se trouve au point quadruple, il y aura transformation de la phase liquide jusqu'à disparition totale. O est donc dans cette direction un point de transition pour L. Ce fait s'accorde avec la figure, qui fait voir qu'on passe des courbes I, II, IV, toujours sur III en abaissant la température au-dessous du point quadruple. L disparait toujours, tandis qu'une des trois phases S_1S_2G est la phase nouvelle qui apparaît.

Dans l'autre direction il dépendra des quantités de S_1S_2G laquelle des trois disparaîtra totalement, s'accordant avec le fait qu'on peut passer de la courbe III dans le point O sur I, II ou IV, à mesure que S_1, S_2 ou G ont disparu les premiers.

Dans le cas de la fig. 8 le point O n'est jamais un point de transition pour une seule phase. Prenons l'exemple de $SO_2.7H_2O + H_2O$ solide. En arrivant dans O la fusion entre, accompagnée d'une diminution de volume. La pression ne restera donc constante que s'il y a une légère vaporisation. La transformation qui s'accomplit dans O jusqu'à disparition d'une des quatre phases se traduit donc ainsi:

$$S_1 + S_2 \rightleftarrows L + G$$

La figure fait voir qu'on peut passer du point O, soit à des températions plus élevées soit à des températures plus basses, le long de deux courbes (III, IV ou I, II) à mesure que l'une ou l'autre des deux phases qui se transforment ensemble, disparaît la première.

On arrive aux mêmes résultats, si l'on considère les régions des systèmes de deux phases autour du point O. D'après mes mémoires précédents les transformations, que la chaleur provoque à pression constante sur les différentes courbes représentées dans les fig. 7 et 8, se traduisent ainsi:

III.	II.	I.	IV.
$S_2 \rightleftarrows S_1 + G$	$S_1 + G \rightleftarrows L$	$S_2 \rightleftarrows L + G$	$S_1 + S_2 \rightleftarrows L$

D'après l'exposition, donnée p. 317 on peut en déduire

que ces courbes sont les démarcations entre les régions suivantes:

III.	II.	I.	IV.
S_2+G / S_2+S_1 | S_1+G	S_1+G | $L+S_1$ / $L+G$	S_2+L / S_2+G | $L+G$	S_1+S_2 | $L+S_1$ / $L+S_2$

Ainsi la région de $S_1 + G$ est comprise entre III et II
" " " " $L + G$ " " " II et I
" " " " $S_2 + L$ " " " I et IV
" " " " $S_1 + S_2$ " " " III et IV
" " " " $S_1 + L$ " " " II et I, et I et IV
" " " " $S_2 + G$ " " " III et IV, et IV et I

Si l'on inscrit ces systèmes dans les fig. 7 et 8, on voit que dans la fig. 7 le point O est une température minimum pour les régions de $S_2 + L$, $S_1 + L$ et $L + G$, comprises entre IV et II et qui ont la phase L en commun. Les autres phases peuvent exister encore au-delà du point O, mais O est une température minimum pour l'existence de L.

Dans la fig. 8 au contraire, le point O est une température maximum pour le système $S_1 + S_2$ compris entre III et IV, et une température minimum pour le système $L + G$ compris entre II et I; mais il n'y a aucune phase qui ne puisse exister en présence de quelque autre phase à deux côtés de O. Le point O n'est pas un point de transition pour une seule phase.

Si l'on suppose la quantité de la phase gazeuse assez grande, pour que celle-ci ne disparaisse pas entièrement pendant la transformation dans le point O — alors ce point serait aussi, dans les cas représentés par la fig. 8, un point de transition pour la phase L, en abaissant la température.

Cette restriction revient à supprimer la possibilité du passage sur la courbe IV. Or, si l'on supprime la courbe IV, les fig. 7 et 8 ne présentent plus de différence, et le plan autour du point O n'embrasse alors que les régions

des systèmes qui ont la phase G en commun; c'est-à-dire:

$S_1 + G$ entre II et III, $S_2 + G$ entre I et III, $L + G$ entre I et II.

Dans ce cas le point O est toujours une limite inférieure pour la seule région dans laquelle L peut exister.

C'est avec cette restriction que j'avais considéré les points quadruples des exemples 1—5 comme points de transition dans un mémoire précédent (Tome V, p. 400—404).

2. Outre dans les exemples cités, un point quadruple renfermant deux phases solides, une liquide et une gazeuse, se présentera chez les sels hydratés, lorsqu'un hydrate (S_2) se décompose en un hydrate inférieur (S_1) et une solution (L), la vapeur d'eau étant la quatrième phase (G). Après que j'avais indiqué (Tome V, p. 406) de quelles manières l'intersection des courbes III (S_2S_1G) II (S_1LG) I (S_2LG) pourrait avoir lieu, M. VAN 'T HOFF [1]) a démontré l'intersection des courbes I et III pour le cas du sulfate de soude ($S_2 = Na_2S_4O.10H_2O$ $S_1 = Na_2SO_4.H_2O$). Du reste il n'y a pas de déterminations des courbes I, II, IV, pour aucun sel jusqu'ici, tandis que la courbe III a été récemment déterminée pour plusieurs sels avec une grande exactitude par M. FROWEIN [2]).

Quant aux transitions qui s'accomplissent dans ces points, on pourra de nouveau distinguer les cas où la transformation de S_2 en $S_1 + L$ sera accompagnée d'une dilatation ou d'une contraction, et qu'on aura donc:

$$S_2 + G \rightleftarrows S_1 + L$$

$$\text{ou} \quad S_2 \rightleftarrows S_1 + L + G.$$

Le point quadruple sera donc un point de transition pour S_2 dans le dernier cas, et dans le premier cas seulement si la phase gazeuse est présente dans une quantité assez considérable, pour ne pas disparaître dans le point O.

---

1) Zeitschr. Phys. Chemie I, 185.

2) Ibidem p. 5 et 362.

C. Outre la rencontre des phases SL_1L_2G et S_1S_2LG dont nous avons pu donner plusieurs exemples sous A et B, il y a plusieurs autres groupes de quatre phases, dont on peut entrevoir l'existence dans des points quadruples.

Telle serait la coexistence de *trois phases solides et une gazeuse* ($S_1S_2S_3G$). Un pareil point quadruple résulterait p. e. de l'intersection de deux courbes S_1S_2G et S_2S_3G; les trois phases solides représentant trois différentes combinaisons des deux corps qui constituent le système entier (S_1 ou S_3 pouvant être aussi un de ces corps même). Dans ce même point se rencontreraient alors aussi les courbes S_1S_3G et $S_1S_2S_3$ (voir p. 301 C). Le cas le plus simple se présenterait p. e. si une courbe d'équilibre pour deux combinaisons et les vapeurs des deux corps constituants serait poursuivie jusqu'à ce qu'un des corps constituants se déposât à l'état solide. Un tel exemple ne m'est point connu.

D. Un point quadruple renfermant *deux phases solides et deux liquides* ($S_1S_2L_1L_2$) résulterait d'une intersection de deux courbes $S_1L_1L_2$ et $S_2L_1L_2$. Un pareil cas pourrait se présenter p. e. si entre SO_2 et H_2O une seconde combinaison solide était possible, qui pourrait coexister avec SO_2 liq. et H_2O liq. et les vapeurs dans un point quadruple O_1 situé un peu à droite ou à gauche du point O fig. 5 p. 319, et que les deux courbes IV commençant dans ces deux points O et O_1 se rencontrassent si elles étaient continuées suffisamment.

E. C'est d'une manière analogue qu'un point quadruple renfermant *trois phases solides et une liquide* ($S_1S_2S_3L$), résulterait de l'intersection de deux courbes telles que IV fig. 7 ou 8 (p. 324). Un pareil point est loin d'être imaginaire. Il y a plusieurs sels dont on connaît beaucoup d'hydrates. L'étude approfondie fera connaître sans doute des exemples de deux points quadruples (O et O_1) voisins, l'un pour les hydrates S_1S_2 avec la solution et la vapeur d'eau,

l'autre pour ces mêmes phases avec les hydrates S_2 et S_3. Si la différence de température entre O et O_1 n'est pas trop grande, il pourra fort bien arriver que les deux courbes IV, représentant les équilibres S_1S_2L et S_2S_3L, se rencontrassent, surtout si la première de ces courbes avait la direction de IV dans fig. 7 et la seconde celle de IV dans fig. 8 p. 324.

F. Finalement on pourrait obtenir un point quadruple avec *quatre phases solides* par l'intersection de deux courbes pour l'équilibre de trois phases solides. Mais — comme c'est la seule forme d'équilibre de trois phases, dont les exemples manquent encore entièrement (p. 301 C), ce nouveau point quadruple reste encore hors de vue.

Résumons maintenant la signification des points quadruples dans les thèses suivantes.

1°. Un point quadruple est le seul point (p, t) dans lequel puissent coexister en équilibre quatre phases hétérogènes, dans la composition desquelles deux corps entrent.

Dans ces points se rencontrent quatre courbes d'équilibre, chacune pour trois phases, qui divisent le plan (p, t) en six régions pour les six groupes de deux phases qu'on peut former.

2°. Si l'on enlève de la chaleur ou si on la fournit au système de quatre phases dans le point quadruple, il y a transformation dans laquelle les quatre phases prennent part, et qui finit par la disparition de l'une d'entre elles dans chaque direction.

Pour donner l'équation de cette transformation il faut connaître la composition des phases et leurs volumes spécifiques, vu que la transformation s'accomplit à volume constant.

Deux cas sont possibles. L'équation peut contenir deux phases des deux côtés, ou une phase d'un côté, trois de l'autre.

Dans le premier cas ce sont deux phases qui peuvent disparaître dans chaque direction; dans l'autre une seule

phase disparaît dans une direction, une de trois dans l'autre.

Dans le cas où 2 ou 3 phases peuvent disparaître, il dépend de la proportion de leurs quantités, laquelle d'entre elles disparaîtra.

3°. Le point quadruple peut tout au plus être un point de transition pour une seule phase dans une direction, mais il ne l'est pas toujours.

Dans le cas où il est un point de transition pour une phase liquide, il faut encore faire la réserve, que le point triple n'est un point de transition que pour un liquide entre deux limites de concentration; parce qu'une phase liquide de composition différente pourrait coexister avec d'autre phases à d'autres températures.

4°. Si une des phases est gazeuse, le point quadruple peut être toujours un point de transition pour une des autres phases, à condition que la phase gazeuse soit présente en quantité suffisante.

5°. Par la disparition d'une des phases en fournissant ou en enlevant de la chaleur, on passe du point quadruple sur une des quatre courbes d'équilibre pour trois phases. De ces courbes deux peuvent se trouver de chaque côté du point quadruple, ou bien l'une d'un côté, trois de l'autre. Dans le premier cas le point quadruple est une limite inférieure de température pour un système de deux phases et une limite supérieure pour l'autre système de deux phases.

Dans le second cas le point quadruple est une limite pour trois régions de deux phases, situées d'un même côté, comprises entre les trois courbes; tandis que dans la direction inverse il est un point de transition pour la phase que ces trois régions ont en commun.

6°. Dans les points quadruples les quatre courbes d'équilibre de trois phases qui se rencontrent, ont chacune une limite.

Vu la grande diversité de phases, qu'on peut parfois former de deux corps constituants, l'existence de plusieurs points quadruples semble possible. Ainsi il devient probable,

encore beaucoup plus que pour les courbes qui se rencontrent dans un point triple (p. 316), que plusieurs courbes pour trois phases ne pourront exister qu'entre deux points quadruples. L'existence de trois points quadruples fait entrevoir la possibilité qu'une région pour deux phases soit entièrement limitée.

Comme chaque phase existe autour d'un point quadruple dans trois régions de deux phases, l'existence d'une région entièrement limitée pour une seule phase, ne se laisse guère attendre ici.

---

§ 3. Points quintuples.

Il ne sera pas difficile d'après ce qui précède, de résumer par quelques traits généraux la signification des points quintuples, qui peuvent se présenter si l'on a cinq phases en équilibre, formés de trois corps constituants.

Pour l'équilibre hétérogène complet (voyez p. 266) il est nécessaire de la coexistence de quatres phases. Cet équilibre sera traduit par une courbe (p, t). La transformation qui s'accomplit en un point d'une telle courbe, soit par une variation de p à t constante, soit par une variation de t à p constante, finira par la disparition d'une des quatre phases. Deux cas peuvent se présenter.

Soient A, B, C, D les quatre phases. La transformation peut avoir lieu d'après ces deux types:

$$A + B \rightleftarrows C + D \qquad A \rightleftarrows B + C + D$$

Dans le premier cas (voyez p. 317) on pourra avoir d'un côté de la courbe la coexistence des phases:

A+B+C et A+B+D, de l'autre côté: A+C+D et B+C+D.

Dans le second cas on aura d'un côté:

A+B+C, A+B+D et A+C+D, de l'autre: B+C+D.

La courbe peut donc diviser le plan (p, t) en deux régions

pour deux systèmes de trois phases, ou bien en une région pour un système et une autre dans laquelle trois systèmes de trois phases peuvent exister (chacun jusqu'à une limite différente).

Si deux de ces courbes se rencontrent, il résulte un point quintuple, dans lequel finissent trois autres courbes, qui divisent ensemble le plan (p, t) dans dix régions pour les dix groupes de trois phases qu'on peut former des cinq phases, qui coexistent dans le point quintuple.

Ces cinq courbes peuvent être rangées à droite et à gauche du point quintuple 1 à 4 ou 2 à 3. Seulement dans le premier cas le point quintuple sera un point de transition pour une seule phase.

On peut s'imaginer un grand nombre de groupes de cinq phases, différents par leurs états physiques. Il serait inutile de les énumérer, parce que les exemples manquent presque entièrement.

Je veux seulement démontrer dans le mémoire suivant, qu'on rencontrera beaucoup de points quintuples dans l'étude des sels doubles hydratés, et que les considérations générales, développées dans les pages précédentes, donnent le moyen d'interpréter les phénomènes compliqués, qui se présentent dans ces études.

Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Une étude renouvelée de la solubilité des sels doubles hydratés est de la plus haute importance. J'ai à communiquer quelques observations sur la solubilité de l'astrakanite, qui le démontrent. Ces observations se lient étroitement à celles, que M. VAN 'T HOFF a publiées l'année dernière sur les températures de transition dans la formation des sels doubles.

J'ai été porté à cette étude par le désir, d'arriver pour les équilibres complexes qui existent à de tels points, à une représentation aussi simple et aussi complète, que j'en avais trouvée une pour les systèmes formés de deux corps, dans les courbes qui mènent à un point quadruple.

---

§ 1. Points quintuples.

1. Les points de transition, que M. VAN 'T HOFF a décrits pour la formation ou la décomposition de l'astrakanite, du racémate sodico-ammonique et de l'acétate cupri-calcique, sont des points quintuples (voir le mémoire précédent). Quoique les données numériques manquent jusqu'ici pour la plupart des courbes (p, t) d'équilibre, qui mènent à ces

points — il n'est pas impossible d'indiquer leurs directions, comme je l'ai fait dans les deux figures suivantes [1]):

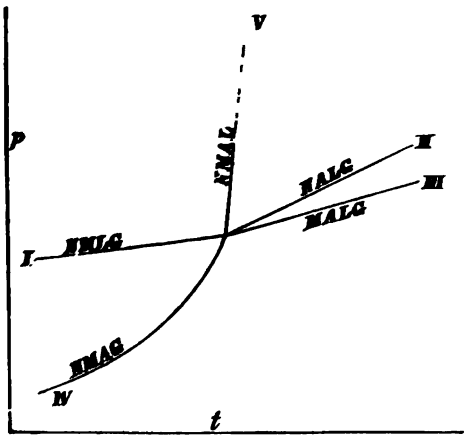


Fig. 9.

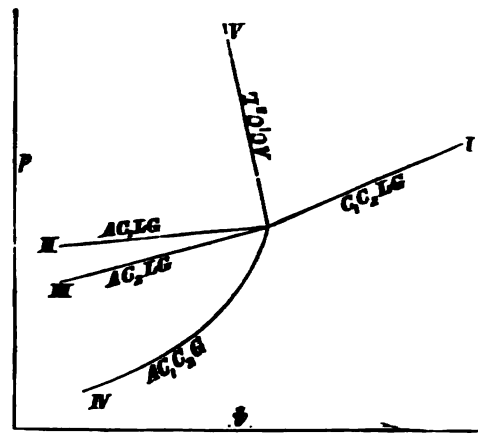


Fig. 10.

La fig. 9 représente le cas de l'astrakanite (et peut aussi représenter le cas du racémate), la fig. 10 représente le cas de l'acétate double.

2. *Cas de l'astrakanite.* A la température de 22° peuvent coexister:

$Na_2SO_4.10H_2O$ (N), $MgSO_4.7H_2O$ (M), astrakanite = $Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$ (A), une dissolution ayant (voir p. 346) la composition $100\ H_2O \approx \begin{matrix} 4.6\ MgSO_4 \\ 2.9\ Na_2SO_4 \end{matrix}$ (L) et la vapeur d'eau (G).

Au point O il y a donc cinq phases, composées des trois corps: H_2O, Na_2SO_4, $MgSO_4$. En y amenant de la chaleur M + N se transforment en A + L. Ce phénomène étant accompagné d'une dilatation, et la pression restant constante aussi longtemps que les cinq phases coexistent, une partie de la vapeur d'eau doit disparaître aussi, de sorte que l'équation de transformation s'exprime ainsi:

$$N + M + G \rightleftarrows A + L.$$

Cette équation de transformation ne donne que les sym-

1) Par erreur la lettre O est omise dans les points de rencontre des cinq courbes.

boles des cinq phases; pour exprimer leurs quantités il faudrait connaître la densité de la vapeur d'eau et de la dissolution dans le point O.

L'équation fait voir que la transformation, produite par la chaleur, finira par la disparition d'une des phases N, M, G — selon leurs quantités. Dès ce moment on passe du point O vers des températures plus élevées avec un des systèmes suivants de quatre phases:

$$A + L + N + M, \quad A + L + N + G, \quad A + L + M + G.$$

Il faut donc qu'il existe à droite du point O trois courbes d'équilibre (V, II, III) pour ces trois systèmes hétérogènes complets.

Au contraire: en enlevant de la chaleur au système de cinq phases dans le point O, l'équation fait voir que la transformation de $A + L$ en $N + M + G$ pourra finir soit par la disparition de A, soit de L. C'est-à-dire qu'il y aura à gauche du point O deux courbes d'équilibre pour les systèmes: $N + M + A + G$ (IV) et $N + M + L + G$ (I).

Le point O n'est donc pas un point de transition pour une seule phase; chaque phase pourra exister des deux côtés de O. C'est un point de transition dans la direction ⟵ pour le système de deux phases $A + L$; ces deux phases ne pourront jamais coexister à des températures plus basses que O; tandis que tout autre groupe de deux phases parmi M, N, A, L, G, pourra coexister des deux côtés de O. Egalement O est une température maximum pour le groupe de phases $M + N + G$, qui ne pourrait coexister au-dessus du point O, tandis que tout autre groupe de trois phases parmi M, N, A, L, G, pourra coexister des deux côtés de O.

3. Considérons maintenant les courbes d'équilibre pour quatre phases et les dix régions de trois phases dans lesquelles ces courbes divisent le plan (p, t).

La courbe 1 représente l'équilibre des deux sels avec leur dissolution et la vapeur d'eau. Les tensions qu'elle représente n'ont pas encore été déterminées. En fournissant de

la chaleur à pression constante, il s'accomplit une transformation, qui consiste dans l'évaporation de la dissolution. La transformation dans un point de la courbe se traduit donc ainsi:

$$L \rightleftarrows M + N + G.$$

L représente ici et dans la suite la dissolution, dont la composition varie pour chaque point d'une courbe. D'après la page 331 on déduit de cette équation que la courbe I est la démarcation entre les régions de:

$$\left.\begin{array}{l} L + M + N \\ L + M + G \\ L + N + G \end{array}\right| M + N + G$$

On arrive au même résultat en considérant un changement dans la pression de vapeur d'eau à t constant.

La courbe IV représente l'équilibre entre l'astrakanite, les deux sulfates et la vapeur d'eau. En élevant la température ou en diminuant la tension il y a formation du sel double. La transformation dans un point de la courbe se traduit donc par le symbole:

$$N + M \rightleftarrows A + G.$$

De deux côtés de la courbe on aura les régions suivantes:

$$\begin{array}{l|l} N + M + A & A + G + N \\ N + M + G & A + G + M \end{array}$$

Ainsi l'astrakanite ne pourra exister en présence de la vapeur d'eau que sous des pressions plus petites que celles de la courbe et en présence d'un de ses composants seulement. Sous des pressions plus élevées il pourra coexister avec les deux composants.

La détermination de la courbe IV sera probablement fort difficile; car on peut attendre à ce qu'un équilibre, qui exige que les deux sels se combinent en perdant une partie de l'eau, ne s'établisse que fort lentement.

La courbe V représente l'équilibre entre l'astrakanite, les deux sulfates et une dissolution. A partir du point O on

arrive sur cette courbe si la phase gazeuse disparaît, c'est-à-dire si l'on a ensemble les cinq phases du point O dans un volume tellement petit, que la phase G est consommée dans la transformation produite par la chaleur. Or, ce n'est pas la condition ordinaire des expériences; de sorte que si l'on veut réaliser une partie de la courbe V, on préférera soumettre à une pression élevée le mélange des phases A, M, N, L, pour observer la variation de la température d'équilibre.

En l'absence de la vapeur d'eau l'équation de l'équilibre n'est autre que:

$$N + M \rightleftarrows A + L,$$

transformation que l'on peut nommer une fusion partielle dans la direction $\longrightarrow$. Aussi la courbe V aura le caractère des courbes de fusion des corps simples, c'est-à-dire une valeur de $\frac{dp}{dt}$ fort grande, à cause de la petitesse du changement de volume dans la transformation. Dans un point de la courbe auprès de O on obtient pour la transformation la formule quantitative:

$$5.9(Na_2SO_4.10H_2O) + 7.6(MgSO_4.7H_2O) \rightleftarrows 3(Na_2MgS_2O_8.4H_2O) + 100H_2O \approx \begin{matrix} 4.6MgSO_4 \\ 2.9Na_2SO_4 \end{matrix}$$

Pour un autre point de la courbe la composition de L sera différente et ainsi également les rapports des phases N, M, A, L et la valeur de la dilatation qu'on en peut déduire.

La température d'équilibre que M. VAN 'T HOFF a déterminée (Zeitschr. Phys. Ch. I, 171) avec le dilatomètre, n'est autre que le point de la courbe V qui correspond à p = 1 atm. Bien que cette température ne diffère presque en rien de celle du point O, vu la petitesse de la valeur $\frac{dt}{dp}$ pour la courbe V — il y a une différence fondamentale, en ce que la transformation dans ce point de la courbe V (comme dans toutes les autres) ne s'accomplit qu'à pression constante et entre quatre phases — tandis que la transformation dans le point O s'accomplit à pression et à volume

constants et que pour cette raison les cinq phases y prennent part [1]).

L'existence d'une courbe telle que V pour l'équilibre des phases N M A L, que j'avais déjà [2]) signalée (Tome V, 410), n'est plus douteuse, depuis que l'existence en est démontrée par MM. Spring et van 't Hoff pour l'acétate cupri-calcique (voyez p. 303).

Des deux côtés de cette courbe on aura les régions suivantes:

$$\begin{array}{l|l} N+M+A & A+L+N \\ N+M+L & A+L+M \end{array}$$

La courbe II représente l'équilibre entre l'astrakanite, le sulfate de soude, une dissolution, et la vapeur d'eau. On passe toujours sur cette courbe en élevant la température au-dessus du point O, si le volume est assez grand que la phase G ne disparaisse pas, et que l'on parte d'un mélange de $Na_2SO_4.10H_2O$ et $MgSO_4.7H_2O$ dans des quantités moléculaires; parce que la solution contient sur 1 $MgSO_4$ moins de 1 Na_2SO_4. Alors tout le $MgSO_4.7H_2O$ est transformé en astrakanite et il reste une partie du sulfate de soude à l'état solide. J'ai déjà relevé antérieurement (Tome V, 409), que la présence de ce sel comme quatrième phase est nécessaire pour que l'équilibre et la tension soient entièrement définies. Les tensions qui sont représentées par la courbe II ne sont pas connues; mais M. van 't Hoff a démontré au-moyen du tensimètre différentiel (Tome V, 260), que la différence

---

1) Faute de cette distinction M. van 't Hoff a donné comme l'équation de transformation dans le point O:

$$Na_2SO_4.10H_2O + MgSO_4.7H_2O \rightleftarrows MgNa_2(SO_4)_2.4H_2O + 13H_2O$$

tandis qu'il l'emploit pour le calcul de la dilatation qui accompagne une transformation dans un point de la courbe V.

En réalité elle ne représente ni l'un ni l'autre de ces équilibres, mais seulement l'équation de transformation de la courbe IV (p. 336) si l'on prend les $13H_2O$ comme vapeur.

2) M. van 't Hoff (Ce Rec. VI, 42) en mettant cette courbe en rapport avec l'abaissement du point O pour l'astrakanite par la présence du sel marin, l'a mal interprétée.

des inclinaisons de I et de II est dans le sens de la fig. 9.

La transformation, produite par la chaleur dans un point de la courbe II se traduit par:

$$L + N \rightleftarrows A + G;$$

du moins aussi longtemps que la phase L contient moins de Na_2SO_4 que de $MgSO_4$ (jusqu'à 25°, voyez plus loin). La courbe divisera le champ dans les régions suivantes:

$$\begin{array}{l|l} L + N + A & A + G + L \\ L + N + G & A + G + N \end{array}$$

Quant à la manière dont la composition de la phase L varie avec la température le long de la courbe II, je renvoie au § 2.

La courbe III. L'existence de cette courbe n'avait pas été signalée antérieurement. Cependant, comme les cinq phases M N A L G peuvent être présentes dans le point O dans chaque quantité, il peut arriver que dans la transformation $N + M + G \longrightarrow A + L$ la phase N disparaisse. Tel sera le cas, si le rapport des corps constituants $\frac{MgSO_4}{Na_2SO_4}$ est plus grand que celui qui existe dans la phase $L\left(\frac{4.6}{2.9}\right)$. Nous verrons plus loin, que la dissolution qui correspond aux points de cette courbe contient plus de $MgSO_4$ que de Na_2SO_4. Ainsi la transformation, produite par la chaleur dans un point de III, sera représentée par:

$$L \rightleftarrows M + A + G$$

et le champ sera divisé dans les régions:

$$\begin{array}{l|l} L + M + A & \\ L + M + G & M + A + G \\ L + A + G & \end{array}$$

J'ai tracé la courbe III inférieure à II parce que le nombre des molécules des deux sulfates est un peu plus grand sur III que sur II (§ 2).

4. Si l'on cherche d'après l'exposé précédent les groupes de phases, qui peuvent coexister entre les courbes I et IV

et entre V et III (les deux régions qui ne s'étendent que d'un côté du point O), on trouve:

M + N + G et A + L + G, A + L + M, A + L + N.

La considération des régions conduit donc au même résultat, que celui qui a été déduit p. 335, à savoir que le point O est un point de transition pour les systèmes M + N + G et A + L.

5. La figure 9 peut aussi représenter le cas du racémate sodico-ammoniaque, qui au-dessus de 27°.7 (Tome V, 261) est formé des tartrates dextro- et lévogyres au sein d'une dissolution. Le même racémate pourra donc aussi coexister avec ses composants au-dessous de 27°.7 en présence de la vapeur d'eau seule.

Le point O sera une température maximum pour le système: racémate et dissolution.

6. Des recherches suivies mettront peut-être au jour d'autres sels doubles, moins hydratés que leurs composants de même que l'astrakanite, et qui donc se forment au-dessus d'un point O dans la dissolution; mais différent de celui-ci, en ce que la transformation des deux sels en sel double + dissolution soit accompagnée d'une diminution de volume.

Dans ce cas la courbe V, qui représente l'équilibre des phases nommées, changera de direction. On aura alors à gauche du point O trois courbes, à droite deux courbes, et en rapport avec ce fait la transformation dans le point O sera indiquée par:

$$M + N \rightleftarrows A + L + G.$$

Le point O serait encore dans les deux directions un point de transition pour un groupe de deux et un groupe de trois phases.

7. *Cas de l'acétate cupri-calcique.* (Voyez ce Recueil, Tome VI, 91).

Cet acétate double renferme plus de molécules d'eau que ses deux composants, et se transforme d'après M. Reicher au sein d'une dissolution dans ses composants au-dessus de 77°. Il y aura donc (voyez fig. 10) deux courbes d'équilibre

pour le sel double en présence de chacun de ses composants, de la dissolution et de la vapeur d'eau, qui finissent dans le point O.

Représentons le sel double par A, les deux acétates simples par C_1 et C_2, les courbes II et III indiqueront les tensions d'équilibre des phases $A + C_1 + L + G$ et $A + C_2 + L + G$. Au-delà du point O la courbe I représentera l'équilibre entre $C_1 + C_2 + L + G$. De l'autre côté de O il y aura encore la courbe IV pour l'équilibre entre les trois acétates et la vapeur d'eau, et la courbe V pour l'équilibre entre $A + C_1 + C_2 + L$ (en l'absence de vapeur). Les recherches de M. Spring ont démontré que la température d'équilibre pour cette dernière courbe est abaissée par la pression, contraire à ce que la figure 9 indique pour l'astrakanite, parce qu'ici la transformation

$$A \longrightarrow C_1 + C_2 + L$$

est accompagnée d'une contraction. Dans le point O lui même, où les cinq phases sont présentes et où la transformation se produit sous volume constant, il faut donc qu'il y ait formation d'une petite quantité de la phase G lorsqu'on fournit de la chaleur.

L'équation de transformation dans O s'exprime donc ainsi:

$$A \rightleftarrows C_1 + C_2 + L + G.$$

Cette équation fait voir que le point O est ici un point de transition (température maximum) pour l'acétate double. Chaque autre phase, chaque groupe de deux ou de trois phases pourra exister des deux côtés du point O.

Si la transformation du sel double en deux sels et la dissolution serait accompagnée d'une dilatation, la courbe V se dirigerait vers des températures plus élevées que O, et l'on obtiendrait 2 et 3 courbes des deux côtés du point quintuple. L'équation de transformation renfermerait de nouveau des deux côtés deux et trois phases.

8. On est donc conduit au résultat général suivant:

le point quintuple, qu'on rencontre dans l'étude des sels doubles hydratés, n'est une limite (supérieure) de température

que pour ceux d'entre eux, qui renferment plus de molécules d'eau que leurs composants, et dont la décomposition en ces composants et une dissolution est accompagnée d'une contraction.

Si ces deux conditions ne sont pas satisfaites également, le sel double peut exister des deux côtés de ce point, en présence de la vapeur d'eau ou d'une dissolution.

---

§ 2. Solubilité de l'astrakanite.

Je veux commencer par communiquer les quelques déterminations, que j'ai faites sur l'astrakanite et que je réunis dans la table suivante.

Molécules des sels dans la dissolution sur 100 mol. H_2O.

Temp.	Astrakanite		Astrakanite +sulfate de soude		Astrakanite +sulfate magnésique	
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
18°.5	—	—	—	—	3.41	4.27
22°	2.95	4.70	2.95	4.70	2.85	4.63
24°.5	3.44 3.46	3.70 3.66	3.45	3.62	2.75 2.62	4.71 4.81
30°	3.60 3.59	3.60 3.59	4.58	2.91	2.30	5.31
35°	3.69 3.74	3.69 3.74	4.30	2.76	1.75 1.71	5.89 5.87
47°	3.60	3.60	—	—	—	—

Ces valeurs ont été déterminées de la manière suivante. J'ai agité pendant plusieurs heures dans un flacon fermé, plongé dans un bain d'eau dont la température fut maintenue constante à 0°.1 près, une grande quantité du sel double ou du mélange de ce sel avec un de ses composants, en forme de poudre avec une quantité d'eau tellement petite, qu'il ne restait après une demi-heure de repos qu'une couche très mince de dissolution.

J'ai pu observer que dans ces circonstances une agitation de ± 3 heures suffit pour l'établissement de l'équilibre. Un certain volume de la dissolution, mesuré au moyen d'une pipette, fut versé dans un flacon pour déterminer la quantité de SO_3 et de MgO [1]). Les résultats sont représentés dans la figure 11.

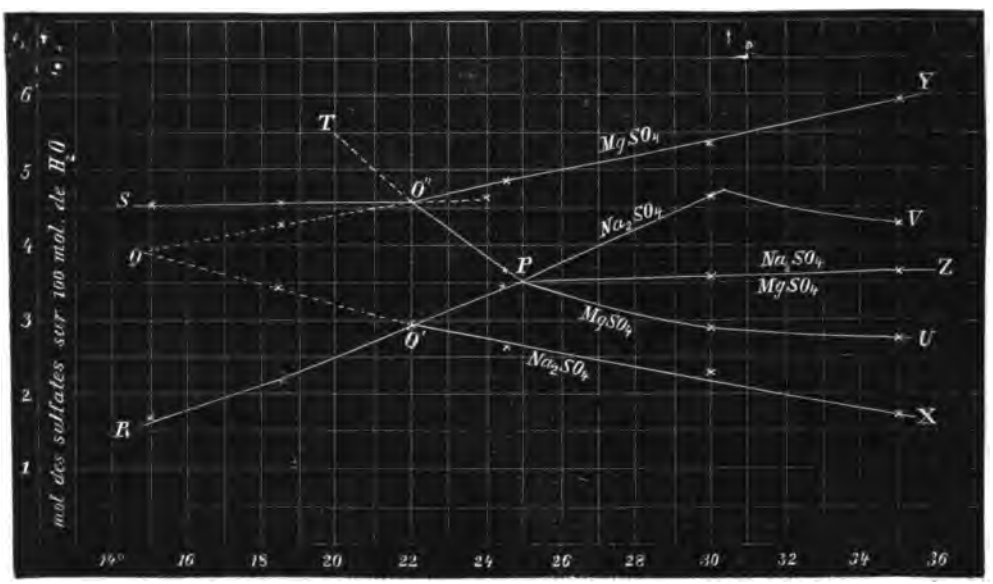


Fig. 11.

1) Pour préparer l'astrakanite j'ai pris 140 grammes de sulfate de soude, je les ai dissous dans 25 grammes d'eau à 35°. Alors j'y ai ajouté 120 grammes de sulfate de magnesium et j'ai maintenu le tout pendant quelque temps à 35°. Surtout lorsqu'on y a jeté une petite quantité du sel double, celui-ci va bientôt se déposer en forme de poudre cristalline, qu'on essore à la trompe.

Les courbes O'PV et O''PU représentent les quantités moléculaires de Na_2SO_4 et de $MgSO_4$ lorsqu'on a au fond de la dissolution un excès de sel double et de sulfate sodique. Ces deux courbes représentent donc la composition de la dissolution, dont les tensions sont indiquées dans la fig. 9 par la courbe II.

Ces courbes se rencontrent à 25° au point P. Au-dessus de cette température la dissolution contient plus de molécules Na_2SO_4 que de $MgSO_4$. Au-dessous de 25° le cas inverse se présente; on obtient même en présence de $Na_2SO_4.10H_2O$ une dissolution, qui contient plus de molécules de $MgSO_4$ que de Na_2SO_4. Il est donc clair qui si l'on met en contact avec de l'eau le sel double pur, il sera décomposé en partie et il se déposera une quantité de $Na_2SO_4.10H_2O$ jusqu'à ce que l'équilibre dans la dissolution soit atteint. La décomposition est d'autant plus grande que la température s'abaisse, parce que le nombre de molécules de $MgSO_4$ va toujours s'accroîssant, tandis que celui de Na_2SO_4 s'abaisse. Aussi voit-on se déposer des cristaux du sulfate sodique à $10H_2O$ à mesure qu'on abaisse la température au-dessous de 25°. On obtient une dissolution identique (voir la table) soit qu'on parte de l'astrakanite pur, soit d'un mélange du sel double et du sulfate sodique [1]).

Au-dessous de 25° ce n'est donc plus la solubilité de l'astrakanite qu'on détermine, mais du mélange de ce sel avec le sulfate sodique. Au-dessus de 25° il est au contraire nécessaire d'ajouter ce dernier sel au sel double si l'on veut poursuivre les courbes O'P et O''P.

2. Les courbes O'X et O''Y représentent les quantités de Na_2SO_4 et de $MgSO_4$ qu'on obtient, lorsqu'on sature la dissolution de l'astrakanite et du sulfate magnésique. C'est la dissolution dont la courbe III fig. 9 représente les tensions.

---

1) Les valeurs, trouvées par M. VAN 'T HOFF (Tome V, 259) à 24°.5 se calculent à 3.04 mol. de Na_2SO_4 et 3.28 mol. $MgSO_4$. Elles sont un peu trop basses.

On voit dans la fig. 11 que le nombre de molécules de $MgSO_4$ est toujours plus grand que celui de Na_2SO_4, de sorte qu'on ne peut jamais obtenir cette dissolution en partant du sel double pur, mais seulement en ajoutant d'avance le sulfate magnésique.

Comme la quantité de $MgSO_4$ diminue et celle de Na_2SO_4 augmente en abaissant la température, il serait possible qu'il existât pour le système astrakanite + sulfate magnésique une température à laquelle les nombres des molécules de Na_2SO_4 et de $MgSO_4$ dans la dissolution deviendraient égaux. On ne peut arriver à cette température, qui serait comparable au point P pour le système d'astrakanite et de sulfate sodique.

Cependant, j'ai été encore assez heureux pour déterminer la solubilité du sel double et du sulfate magnésique à 18°.5, c'est à dire 3°.5 au-dessous de la température qui amène la transformation du sel double dans les deux sulfates hydratés. Les valeurs obtenues alors (la transformation du sel double étant en retard) indiquent clairement, voir la table et les courbes, que si l'on pouvait conserver l'astrakanite encore à des températures plus basses, les deux courbes YO″ et UO′ pourraient se rencontrer dans un point Q situé à 15° environ. On obtiendrait donc à cette température une dissolution à nombres égaux de molécules des deux sulfates simples. Je n'ai jamais réussi à conserver le sel double jusqu'à cette température (voir note 2 pag. 347).

3. Les courbes O′PV et O′X donnent donc les maxima et minima des quantités de Na_2SO_4, les courbes O″Y et O″PU les maxima et minima des quantités de $MgSO_4$, qui peuvent être contenues dans une dissolution qui est saturée de sel double.

Aux points O′ et O″, situés tous deux à 22°, ces deux systèmes de courbes se coupent. A cette température les quantités de chaque sulfate simple comprises dans la dissolution deviennent égales, soit qu'on l'ait saturée de l'astrakanite et du sulfate sodique, ou bien de l'astrakanite et du sulfate magnésique.

Les points O′ et O″ donnent donc la composition de la dissolution, au fond de laquelle le sel double peut exister en présence de $Na_2SO_4.10H_2O$ et de $MgSO_4.7H_2O$. Elle est égale à:

$$100\,H_2O \approx \begin{matrix} 4.65\,MgSO_4 \\ 2.9\,\,Na_2SO_4 \end{matrix}$$

C'est la dissolution qui existe dans le point quintuple, représenté par O dans la fig. 9.

4. Au-dessous de la température de 22°, déterminée déjà par M. VAN 'T HOFF au moyen du dilatomètre et des tensions de vapeur, l'astrakanite se dédouble en présence de la dissolution. J'ai donc pointillé les courbes de la solubilité du sel double au-dessous de 22° (O′ et O″), parce que leurs points représentent la dissolution obtenue avec un système instable, en ce que la transformation du sel double est alors en retard.

Le système stable se compose du mélange de $Na_2SO_4.10H_2O$ et de $MgSO_4.7H_2O$. Je réunis dans la table suivante les valeurs pour la solubilité de ce mélange, déterminées par M. DIACON (J. B. 1866, 64) M. VAN 'T HOFF et moi-même.

Molécules des sels sur 100 mol. H_2O.

Température.	15°	17°.9	18°.5	24°.1	24°.5
Na_2SO_4	1.65	2.12	2.16	3.26	3.43
$MgSO_4$	4.51	4.56	4.57	4.65	4.68
Observateurs	R	D	R	D	H

Les valeurs pour les températures au-dessus de 22° ne

peuvent être obtenues que lorsque la formation de l'astrakanite est en retard [1]).

Ces valeurs [2]) sont représentées par les courbes RO′ et SO″, qui passent également par les points O′O″. Il faut remarquer la particularité accidentelle de la courbe RO′, qui ne diffère guère du prolongement de PO′.

A la température de 22°, point de transition pour le sel double en présence d'une dissolution, la solubilité devient égale pour les trois systèmes suivants: astrakanite + sulfate sodique, astrakanite + sulfate magnésique, sulfate sodique + sulfate magnésique.

C'est cette égalité, qui détermine la témperature de 22° comme point de transition pour l'astrakanite en présence d'une dissolution; mais on ne peut plus dire que des deux côtés de ce point existe le système qui présente la plus petite solubilité. Au-dessous de 22° la solution saturée du sel double et du sulfate sodique contiendrait un nombre égal de molécules Na_2SO_4, mais un nombre plus grand de molécules $MgSO_4$, que la solution saturée des deux sels

---

1) M. Diacon donne encore plusieurs valeurs pour des températures plus élevées que 25°. Celles-ci se rapportent sans doute au mélange de $MgSO_4.7H_2O$ et $Na_2SO_4.H_2O$, vu que M. van 't Hoff a observé la transformation de $Na_2SO_4.10H_2O$ en le sel monohydraté s'accomplir déjà à 26° dans une dissolution, saturée aussi de sulfate magnésique (Tome VI, 118).

2) J'ai obtenu des valeurs presque identiques en essayant de déterminer la solubilité de l'astrakanite pur à 15° (1.71 Na_2SO_4, 4.49 $MgSO_4$), du mélange d'astrakanite et de sulfate sodique à 19° (2.27 Na_2SO_4, 4.57 $MgSO_4$) et du mélange d'astrakanite et de sulfate magnésique à 15° (1.70 à 1.77 Na_2SO_4; 4.45 à 4.50 $MgSO_4$). Dans tous ces cas l'inspection de la masse cristalline au fond de la dissolution saturée démontrait, qu'il y avait eu dédoublement de l'astrakanite. J'ai répété ces déterminations plusieurs fois. Même lorsqu'une partie du sel double n'avait pas eu le temps de se transformer, la dissolution présentait la même composition; cette quantité ne paraît avoir aucune influence sur l'équilibre. Ainsi la valeur donnée par M. van 't Hoff pour la solubilité de l'astrakanite à 15°.5 (qui se calcule en molécules: 1.87 Na_2SO_4 + 4.56 $MgSO_4$) ne peut être autre que la solubilité du mélange des deux sulfates, en présence d'une partie du sel double non encore transformé; tandis que sa valeur pour la solubilité des deux sulfates (qui se calcule en molécules à 1.70 Na_2SO_4 + 3.62 $MgSO_4$) doit être erronée.

simples (O″T pour O″S). Au contraire — la solution saturée du sel double et du sulfate magnésique renferme un plus grand nombre de molécules Na_2SO_4 (O′Q pour O′R) que la solution des deux sulfates simples — mais un nombre plus petit (O″Q pour O″S) de molécules $MgSO_4$ que cette dernière solution.

5. Si l'on n'a pas un excès de l'un des deux sulfates simples à côté de l'astrakanite, la composition de la solution n'est plus définie. L'équilibre est devenu incomplet (voir catégorie E, p. 289) par la disparition de la quatrième phase. On pourra donc avoir l'astrakanite en équilibre à une même température avec des solutions, contenant des quantités différentes de Na_2SO_4 et de $MgSO_4$. Ces quantités seront cependant comprises entre les limites, indiquées par les courbes O′X et O′PV pour le Na_2SO_4, et par O″Y et O″PU pour le $MgSO_4$. Chaque point entre les deux premiers correspondra à un point défini entre les deux derniers.

Parmi tous ces cas d'équilibre hétérogène incomplet, il y en a un qui présente un intérêt spécial, soit le cas où la dissolution contient les deux sulfates dans le même rapport que celui qui existe dans le sel double. Une telle dissolution ne peut être obtenue qu'au-dessus de 25° (point P, p. 344). Dès cette température le sel double pur mis en contact avec de l'eau se dissout sans séparation d'un des sels simples, parce que la solution, obtenue en présence de chaque composant, en renferme une quantité plus grande, que celle qui est contenue dans le sel double lui-même.

La courbe PZ représente donc le nombre des molécules de Na_2SO_4 ainsi que de $MgSO_4$ sur 100 mol. H_2O dans la dissolution du sel double pur. J'ai pu la poursuivre jusqu'à 47° (voir table p. 342) et l'on voit que la solubilité ne varie guère avec la température.

Ce serait un travail fort laborieux que de déterminer pour chaque température toute la série de rapports entre les quantités moléculaires de Na_2SO_4 et de $MgSO_4$, qu'on peut avoir dans les dissolutions différentes, qui peuvent exister en

équilibre avec le sel double entre les limites représentées par les courbes. Cependant il est probable qu'on peut calculer ces rapports du moins approximativement.

Si l'on compare en effet les concentrations moléculaires des deux sels dans les deux solutions limites entre 22° et 30° — on trouve que pour chaque température les produits de ces concentrations moléculaires sont sensiblement égaux, et qu'entre 25° et 30° ces produits sont en même temps égaux à la seconde puissance des concentrations, indiquées par la courbe PZ. On peut donc s'attendre à ce que les autres concentrations coexistantes des deux sulfates pussent aussi être exprimées par la formule:

$$C_{MgSO_4} \times C_{Na_2SO_4} = \text{constante.}$$

Ce produit varie même fort peu avec la température, ce qui s'accorde aussi avec la direction presque horizontale de la courbe PZ.

On obtiendrait un accord plus parfait encore, en ajoutant à la concentration du Na_2SO_4 un exposant un peu plus petit que 1.

Si l'on voulait appliquer la formule de M. VAN 'T HOFF pour l'équilibre dans la dissolution (page 268) on obtiendrait, en acceptant 1.91 et 1.04 pour les valeurs de i pour Na_2SO_4 et $MgSO_4$, et en remarquant que ces deux sels se combinent à nombre égal de molécules:

$$C^{1.04}_{MgSO_4} \times C^{1.91}_{Na_2SO_4} = \text{constante ou bien } C_{MgSO_4} \times C^{1.84}_{Na_2SO_4} = \text{constante.}$$

Cette relation s'accorde beaucoup moins avec les valeurs observées que le produit simple. Je n'aurais songé à l'application de la formule de M. VAN 'T HOFF, qui n'exprime que l'équilibre à l'état dilué, si l'auteur lui-même ne l'eût récemment appliqué (Zeitschr. Phys. Chem. I, 508) sur la solubilité du sulfate double d'ammonium et de cuivre. Dans ce dernier cas elle paraît traduire sensiblement les valeurs obtenues par M. ENGEL. Dans le cas de l'astrakanite cet accord manque. Encore n'obtient-on pas de résultats plus

satisfaisants en choisissant des valeurs de i, déduite de l'abaissement des points de congélation des dissolutions concentrées des deux sulfates (De Coppet, Ann. Chim. Phys. 4] 25, 532 et 539).

On obtient alors pour exposant la valeur $\frac{1.73}{1.16}$, qui est encore trop grande.

6. La continuité des courbes O'PV et O''PU est interrompue à 30° près. Au-dessus de cette température la concentration des deux sels va en diminuant. Ce fait coïncide avec la transformation du sulfate de soude à $10H_2O$ en présence de l'astrakanite dans le sulfate monohydraté.

Dans la figure 9, qui représente les courbes des tensions, la courbe II ne se prolongera donc que jusqu'à 30°, pour changer alors de direction. Elle indiquera ensuite l'équilibre entre l'astrakanite, le sulfate de soude monohydraté, la solution et la vapeur d'eau.

De même, si l'on poursuit la courbe III fig. 9 à des températures plus élevées, une autre transformation deviendra possible, savoir celle du sulfate de magnésium à $7H_2O$ en un sel moins hydraté. S'il y a plusieurs hydrates inférieurs de ce sulfate, on passera plusieurs points de transition avec le système d'astrakanite, sulfate de magnésium, solution et vapeur. Chaque point de transition s'accusera par un changement brusque dans la direction de la courbe des tensions III fi. 9 et des courbes O'X et O''Y (fig. 11) de la concentration.

Enfin si le nombre entier des molécules d'eau dans les sels de soude et de magnésie, qui peuvent accompagner l'astrakanite, est devenu moindre que quatre, il deviendra possible que le sel double se décompose dans les deux sels simples moins hydratés. A cet effet il sera nécessaire que les courbes nouvelles, qui auront remplacées les courbes II et III de la fig. 9, se rencontrent à un point quintuple, qui sera maintenant la seconde limite pour l'existence de l'astrakanite en présence d'une dissolution, tout comme la température de 22° en est la limite inférieure.

§ 3. Solubilité des sels doubles en général.

L'étude de l'astrakanite fait ressortir deux faits d'importance générale pour la question de la conduite des sels doubles envers les dissolvants, savoir:

1°. *il y a deux compositions limites pour la dissolution qui peut exister en équilibre avec un sel double. On les obtient en mettant le liquide en contact avec le sel double et avec chacun de ses composants;*

2°. *il y a une température limite, des deux côtés de laquelle le sel double est en partie décomposé ou non par le dissolvant.*

Jusqu'ici on distinguait deux catégories de sels doubles, rigoureusement séparées par le fait, que les uns (type alun) entraient en solution sans décomposition, tandis que dans les autres le dissolvant séparait une partie de l'un des composants à l'état solide. Les exemples les plus connus de cette dernière catégorie sont ceux, qui contiennent un composant insoluble ou peu soluble, tel que $CaSO_4$, $PbSO_4$, PbI_2, CuCl. On ne s'étonnait guère que ce même composant était en partie séparé dans l'acte de dissolution. M. Ditte a le premier constaté pour plusieurs de ces exemples, que la décomposition du sel double est limitée, aussitôt que la dissolution qui lui surnage renferme une quantité déterminée de l'autre composant, quantité qui varie avec la température. C'est l'une des dissolutions limites, qui présente un état d'équilibre parfaitement défini, indépendant des quantités du sel double et de son composant.

M. Precht [1]) a rencontré le premier exemple d'un sel double qui se comporte de la même manière, mais dont les deux composants sont solubles, savoir: le sulfate double de potassium et de magnésium. Ici une partie du K_2SO_4 est séparé par l'eau.

L'étude de l'astrakanite a maintenant fourni, d'après ce

1) Berl. Ber. 1882, 1666.

que je crois, le premier exemple d'un sel double, qui se dissout sans décomposition à partir d'une certaine température. Elle fait prévoir l'existence d'une telle température pour bien d'autres sels doubles, qu'on n'a étudiés jusqu'ici que dans un intervalle de températures trop petit. On n'aura qu'à déterminer à plusieurs températures les compositions des deux dissolutions limites, qu'on obtient en présence du sel double et de chacun des ses composants. S'il existe une température, au-dessous ou bien au-dessus de laquelle chacune de ces dissolutions renferme du composant en excès une plus grande quantité que le sel double lui-même en contient — le sel double sera dissous sans décomposition au-dessous ou bien au-dessus de cette température.

Pour les sels cités de la deuxième catégorie la moitié du travail a été fait. Il ne reste qu'à étudier les dissolutions obtenues en présence du sel double et de son composant le plus soluble, pour conclure si l'existence d'une telle température est possible ou non. Cette étude fera voir en même temps, s'il existe une température de transition pour le sel double, au-delà de laquelle il ne peut plus exister en contact avec la dissolution.

Quant aux sels doubles de la première catégorie (type alun), l'étude renouvelée fera voir probablement, qu'il y a aussi pour plusieurs d'entre eux une température, au-delà de laquelle une partie d'un de leurs composants se sépare de la solution. On y arrivera encore le plus vite en étudiant à plusieurs températures les compositions des deux dissolutions limites. Cette étude n'a pas encore été faite pour aucun de ces sels. Seulement M. Rüdorff [1]) a déterminé pour une série de sels doubles la composition de ces deux solutions limites à une seule température. Il les trouva toujours différentes de la dissolution, qu'on obtient avec le sel double

1) Pogg. Ann. 148, 460 et 555; Berl. Ber. 1885, 1159 et Sitzungsber. Berl. Acad. 1885, I, 355.

seul à la même température. Il en tire la conclusion : que les sels doubles se comportent de la même manière exceptionnelle que les sels isomorphes, avec lesquels on ne peut obtenir de dissolution d'une composition déterminée, parce qu'une quantité nouvelle de l'un des sels déplace une partie de l'autre dans la dissolution.

Or ces deux cas ne sont pas comparables. Dans le cas de deux sels en partie dissous, si l'on obtient une dissolution parfaitement déterminée, ce résultat est en accord avec la règle des phases coexistantes.

Si l'on trouve que sa composition varie par l'addition d'une nouvelle quantilé de l'un des sels — ce cas fait exception à la règle, et n'est pas jusqu'ici suffisamment expliqué [1]).

Si — au contraire — on trouve que la composition de la dissolution d'un sel double, qui se dissout sans séparation d'un de ses composants (et c'était bien le cas dans tous les exemples de M. Rüdorff), est altérée par l'addition d'un excès d'un de ses composants — alors ce résultat peut être fort bien en harmonie avec la règle des phases. Le sel double ne forme qu'une seule phase et on n'aura d'équilibre défini qu'en présence d'un excès d'un des deux sels simples.

La dissolution du sel double seul, si celui-ci n'est pas decomposé partiellement à la température de l'expérience, ne présente qu'un équilibre hétérogène incomplet, qui sera modifié par l'addition d'un des composants, jusqu'à saturation de ce dernier. M. Rüdorff n'a pas fait attention à cette différence. On n'aura le droit de conclure, que les sels doubles se comportent de la même manière que les sels isomorphes, que si la composition d'une dissolution qui est en contact avec le sel double et l'un de ses composants, varie

---

1) Voir la tentative fort ingénieuse de M. Duhem, dans son livre sur le potentiel thermodynamique p. 161, de donner les équations caractéristiques de l'isomorphisme. Il reste cependant encore incertain, si les critères trouvées se vérifient dans le cas des sels, qui se déplacent dans leurs dissolutions.

avec la quantité de ces sels solides. Il paraît qu'une telle expérience n'a été faite qu'avec le sulfate ammonico-cuivrique, qui est deplacé en effet par le sulfate d'ammonium.

Sans doute il y aura parmi les autres sels doubles employés par M. Rüdorff quelques-uns, qui se comportent comme l'astrakanite et fournissent deux compositions limites déterminées de la dissolution, indépendant de la quantité du sel simple qui est en excès auprès du sel double.

Il y a plus l'étude poursuivie de ces sels doubles, qu'on a estimés jusqu'ici solubles sans décomposition, fera voir sans doute, que pour certains d'entre eux il existe une température, au-delà de laquelle il se sépare de la dissolution une partie d'un des sels composants à un certain état d'hydratation.

Cette même étude fera voir, s'il existe pour le sel double une température de transformation dans les deux composants hydratés au sein de la dissolution. Il est du moins fort probable qu'une telle température ne sera atteinte, que lorsque le sel n'est plus soluble sans décomposition. A cette température les compositions des deux solutions limites doivent devenir égales, et l'on n'aura donc en général le droit de s'attendre, à ce que dans la dissolution qui existe dans ce point quintuple, il y aura encore un même rapport entre les deux sels que dans le sel double.

Parmi le petit nombre d'exemples, qu'on a étudiés jusqu'ici quant à la solubilité en présence d'un excès d'un des sels simples, on rencontre déjà tous les cas imaginables:

1°. la concentration des deux sels composants augmente avec la température: $PbI_2.2KI.4H_2O$ en présence de PbI_2; $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ en présence de K_2SO_4;

2°. la concentration des deux sels composants diminue en élévant la température: astrakanite en présence de $Na_2SO_4.H_2O$ (au-dessus de 30°);

3°. la concentration du sel en excès s'accroît, celle de l'autre sel diminue: astrakanite en présence de $MgSO_4.7H_2O$ ou de $Na_2SO_4.10H_2O$;

4°. la concentration du sel en excès diminue, celle de l'autre sel s'accroît: $2(CaSO_4).K_2SO_4.3H_2O$ en présence de $CaSO_4.2H_2O$.

Je me contente d'avoir fixé l'attention sur le travail, qui est à faire dans ce vaste champ des sels doubles. La méthode que j'ai indiquée, pourra servir de guide, et il n'est pas douteux que l'étude poursuivie démontrera, qu'il n'y a que des différences graduelles entre ces corps complexes dans leur conduite envers l'eau.

Leide, 15 Décembre 1887.

Laboratoire de Chimie inorganique.

EXTRAITS.

Le point de transition de l'acétate cupri-calcique.

PAR M. L. TH. REICHER [1]).

M.M. J. H. VAN 'T HOFF et CH. M. VAN DEVENTER [2]) ont prouvé que l'acétate cupri-calcique se décompose à une température d'environ 70° C. en formant un mélange d'acétates cuprique et calcique isolés.

M. REICHER fit une étude plus approfondie de ce phénomène et détermina avec une précision assez satisfaisante la température de transition en se servant d'un dilatomètre et en suivant la méthode d'opérer, employée par M.M. VAN 'T HOFF et VAN DEVENTER dans leurs recherches sur la transformation de l'astrakanite [3]).

Il est à remarquer que la combinaison des deux constituants pour former le sel double est accompagnée d'une

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen 14e Jaargang bl. 20 (1887).

2) Ce Recueil T. V p. 261.

3) Ce Recueil T. V p. 257. L'auteur employa du mercure au lieu d'huile, puisque ce dernier liquide exerçait une action dissolvante sur les sels à examiner.

dilatation assez considérable et que le phénomène contraire se manifeste quand le composé se détruit.

En effet le volume d'une molécule de sel double $CuCa(C_2H_3O_2)_4 . 8 H_2O$ est de 340.1 c.c. [1]) tandis que la somme des volumes des parties constituantes est représentée par 323.4 c.c. comme le montre le tableau suivant.

$Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$	= 199 gr.	(d = 1.914 [2])	= 103.9 c.c.
$Ca(C_2H_3O_2)_2$	= 158 „	(d = 1.69 [3])	= 93.5 „
7 molécules H_2O	= 126 „	(d = 1)	= 126.0 „
			323.4 c.c.

Nous voyons donc que dans ce cas remarquable, comme dans la fusion de la glace, un changement produit par une élévation de température se traduit par une diminution de volume.

Afin de faciliter et d'accélérer autant que possible la transformation du sel double l'auteur introduisit dans son dilatomètre un mélange à parties égales de sel décomposé et non décomposé.

Il trouva que le point de transition est situé entre 78° et 76°.2. La lenteur extrême avec laquelle cette transformation s'accomplissait aux environs de cette dernière température ne permettait pas de resserrer davantage les limites, entre lesquelles est situé le point précis de la transition.

M. Reicher a encore étudié la marche du phénomène de la transformation à l'aide d'un microscope, muni d'un appareil propre à chauffer la matière soumise à l'examen et fait mention, à la fin de sa note de quelques expériences, exécutées par MM. J. H. van 't Hoff et W. Spring concernant l'influence de la pression sur la température de transition, d'où il ressort, qu'elle est telle qu'on pourrait la déduire

---

1) Densité du sel double = 1.42 suivant Rammelsberg T. II, p. 93.

2) Beilstein 1re édition p. 192.

3) „ „ „ p. 190. Ce chiffre fut calculé de la densité de la solution d'acétate calcique à 30 p.c.

de l'analogie entre le point de transformation et le point de fusion.

En effet à la température de 16° C. une pression de 600 atmosphères mène déja à une décomposition lente du sel double nommé.

A. C. O.

Études chimiques du houblon,

PAR M. M. GRESHOFF [1]).

On trouve surtout dans ce travail un aperçu détaillé de la littérature chimique du houblon, ainsi que la critique de quelques méthodes suivies pour en séparer des combinaisons.

L'auteur a aussi tâché de faire lui-même quelques recherches et d'analyser des produits séparés. Rappelons que le houblon constitue la fleur femelle de l'Humulus lupulus (Urticacées), et que la partie botanique la plus essentielle du houblon est bien la sécrétion qui se trouve à la base des bractées des cônes sous forme de granules (les „Glandulae Lupuli", ou lupuline, ici à prendre dans le sens comme corps botanique), connue sous le nom de farine de houblon.

Il serait assez logique de séparer botaniquement et d'analyser séparément cette soi-disant farine de houblon et les cônes sans farine, au point de vue purement chimique, que d'analyser le tout ensemble; mais seulement quelques expérimentateurs ont pris la farine de houblon à part. Aussi l'auteur voulait étudier le houblon en corps. On peut distinguer dans ce cas comme étant les principes les plus utiles du houblon pour la fabrication de la bière: la lupuline

---

1) Inaugural Dissertation, Jena, 1887.

(pris comme corps chimique), l'huile essentielle du houblon et un soi-disant tannin. Récapitulons en peu de mots ce qu'on sait de ces combinaisons et encore d'autres, en rapport avec les résultats de l'auteur.

La lupuline fut isolée d'après la méthode de Stas-Otto avec de l'éther, en utilisant celle de Issleib qui se servait du noir animal, qui retient le corps en question d'en separer après. L'auteur a fait deux analyses d'un corps amer sans en pouvoir donner pourtant une formule. Issleib et d'autres en faisaient déjà des analyses. Les expériences de Bungener semblent être du plus grand intérêt. Cet expérimentateur partit en premier lieu de la farine de houblon, et isola de ce corps botanique une substance cristalline, nommée par lui „acide lupulique" qui n'était pourtant pas soluble dans de l'eau et n'avait pas de saveur amère (voir plus loin résine de houblon), comme c'est bien le cas avec la soi-disante lupuline qui est soluble dans de l'eau.

L'auteur a isolé aussi le nommé tannin de houblon, étudié déjà par Etti et d'autres expérimentateurs, de même que le phlobaphène de Etti, matière rouge qui est à considérer comme dérivé du tannin.

Parmi les principes du houblon utiles à la fabrication de la bière, ce tannin est regardé généralement comme étant d'importance, ce corps ayant probablement la propriété de pouvoir précipiter des matières albuminoïdes, ce qui permet d'obtenir un liquide clair; il est aussi du plus haut intérêt en vue de la conservation de la bière. L'huile essentielle, donnant le parfum, et la substance amère la saveur bien connue, contribuent peut-être en concours avec une partie de la résine de houblon aussi, à faciliter la conservation de la bière.

L'auteur n'a pas réussi à isoler un alcaloïde du houblon, ni l'alcaloïde dit de Dannenberg, qui ne serait que de la lupuline. Il semble d'accord avec Griesssmayer et d'autres, que le houblon, contiendrait probablement un alcaloïde volatil, nommé Humuline par Wittstein, hypothèse qui serait sen-

siblement en harmonie avec certains effets physiologiques du houblon, dont on a fait mention de même en quelques mots. L'auteur croit pouvoir affirmer avec quelque vraisemblance en vue de ses analyses, le résultat de plusieurs expérimentateurs (notamment de WAGNER), que la dite huile essentielle du houblon serait un mélange d'un hydrocarbure et d'une huile contenant de l'oxygène. Les analyses de l'auteur ne sauraient pourtant pas conduire à des formules.

La résine de houblon est peut-être intimement liée avec la lupuline (substance amère du houblon); mais la nature de ce produit non plus, probablement un mélange (résultant en partie de l'huile essentielle), n'est point du tout déterminée. D'après BUNGENER son acide lupulique produirait par oxydation une substance résineuse soluble dans de l'eau et d'une saveur amère.

Un principe bien sensiblement indifférent à la fabrication (et conservation de la bière), est la *cire* de houblon, dont IVES a déjà fait mention, qui le premier isola aussi la lupuline, l'huile essentielle et la résine de houblon. KLEBAHN (et d'autres expérimentateurs) en avait fait des analyses, avec le résultat desquelles coïncide assez une analyse de l'auteur.

Le travail de l'auteur ayant plutôt un caractère historique et critique, ce résumé pourrait suffire, le but étant surtout, de fixer l'attention des amateurs de la bière et particulièrement des brasseurs sur ce travail, comme monographie sur le houblon; et en stimulant peut-être quelque chimiste à réaliser, en premier lieu de la lupuline, le principe le plus intéressant, des expériences qui pourraient conduire à faire connaître ce produit et d'autres d'une manière plus intime.

E. M.

Sur la dissociation du phosphate sodique hydraté $Na_2H.PO_4 + 12H_2O$.

PAR M. P. C. F. FROWEIN [1]).

L'auteur, en poursuivant les recherches, dont nous avons donné un aperçu dans ce Recueil [2]) a étudié la tension maximum du phosphate de sodium ordinaire, afin d'en déduire la chaleur de combinaison de l'eau de cristallisation et de la comparer avec la valeur donneé par l'expérience.

L'appareil employé dans les expériences contenait le sel $Na_2HPO_4 + 11.36$ aq. On trouve dans les tableaux suivants les résultat obtenus, et classés de la même manière que ceux des expériences précédentes.

Température.	Tension maximum.	Rapport des tensions F.
6.80	4.606	0.6231
10.82	6.383	0.6595
15.00	8.837	0.6959
17.28	10.531	0.7174
20.15	13.087	0.7455
23.02	16.191	0.7742
27.00	21.275	0.8140

Valeurs de Q. Calculées.

Intervalle de température.	Q.
6.80 — 27.00	2221
10.82 — 27.00	2215
15.00 — 27.00	2257
17.28 — 27.00	2264
20.15 — 27.00	2257
23.02 — 27.00	2237
Moyenne	2243

1) Zeitschrift für physikalische Chemie I, p. 362 et suiv.

2) T. VI, p. 95 et suiv.

La concordance avec la valeur de Q trouvée par l'expérience est très satisfaisante; en effet M. THOMSEN trouva pour Q la valeur de 2244 et M. PFAUNDLER celle de 2234.

A. C. O.

J. van 't Hoff. *Dix années dans l'historie d'une théorie.* P. M. BAZENDIJK à Rotterdam. W. Engelmann, Leipzig.

L'ouvrage publié sous ce titre, contenant 102 pages en 8°, peut être considéré comme une nouvelle édition revue et augmentée d'un travail, publié sous le titre: „La Chimie dans l'espace."

On y retrouve l'exposé primitif des idées, émises par l'auteur il y a dix ans mais en outre un aperçu très important des vérifications qu'elles ont reçues depuis. Le nombre restreint des composés chimiques, dont on connaît la constitution et qui satisfont à la loi annoncée par M. VAN 'T HOFF, a augmenté considérablement. Parmi les plus remarquables nous citons la cystine, la tyrosine et la leucine, qui passaient pour inactives à cause de la faiblesse des solutions examinées, jusqu'à ce que M. MAUTHNER démontra leur pouvoir rotatoire.

L'auteur discute les observations contradictoires, faites par plusieurs chimistes et démontre que les cas cités, ceux de l'alcool propylique du styrolène, de l'iodure la triméthyléthylstibine et de la β-picoline s'expliquent soit par des erreurs d'observation soit par l'impureté des substances examinées.

A l'époque où la théorie concernant le carbone asymétrique fut énoncée, on ne connaissait qu'une seule substance inactive, dédoublable en deux composés, doués d'un pouvoir rotatoire opposé (l'acide racémique). M. VAN 'T HOFF cite quatorze exemples de composés chimiques inactifs qui ont

été dédoublés depuis soit sous l'influence d'organismes inférieurs, soit par la combinaison avec une substance active selon la méthode de M. Pasteur. Il rappelle que les tentatives de plusieurs chimistes pour dédoubler des corps chimiques exempts de carbone asymétrique ont échoué jusqu'ici.

Dans la séance du 19 mars 1875 de la Société chimique de Paris M. Berthelot remarque que les conceptions de MM. Le Bel et van 't Hoff étaient insuffisantes en tant qu'elle ne tenaient pas compte du type inactif non dédoublable. Or dans la deuxième partie de son travail M. van 't Hoff prouve que dans le cas spécial de la présence de deux carbones asymétriques sa théorie prévoit en effet l'existence d'un composé inactif non-dédoublable. Cependant là où la formule de constitution ne présente qu'un seul atome de carbone asymétrique ce type est inexplicable dans la théorie développée. M. Berthelot signale comme un composé, appartenant à ce type l'acide malique inactif, obtenu par M. Pasteur en partant de l'acide aspartique inactif de M. Dessaignes. M. van 't Hoff rappelle que la difficulté décrite a été éliminée par les travaux plus récents de MM. Bremer, Anschütz et H. J. van 't Hoff, et que tous les acides maliques inactifs connus jusqu'à ce jour, ont été identifiés avec l'acide inactif obtenu par la combinaison de quantités équivalentes d'acide malique dextrogyre et lévogyre.

En discutant la question, à savoir si la présence du carbone asymétrique est suffisante pour produire l'activité optique, l'auteur rappelle qu'il a d'abord répondu négativement; en effet il lui semblait possible a priori que la différence des quatre groupes combinés au même carbone était à elle seule insuffisante à produire l'activité et que quelque condition spéciale devrait s'y ajouter.

Les résultats de nombreuses recherches sur le pouvoir rotatoire des corps chimiques executées dans ces derniers temps ont cependant mené l'auteur à croire que toute restriction à ce sujet, a perdu sa raison d'être.

Dans la troisième partie de son ouvrage M. van 't Hoff

donne un aperçu des méthodes connues jusqu'ici pour dédoubler des substances actives par compensation et y joint quelques considérations sur le point de transition dans la formation ou décomposition du racémate sodico-ammonique et d'autres substances inorganiques, dépourvues de pouvoir rotatoire.

La quatrième partie traite des composés du carbone non-saturés. L'auteur y discute les isoméries possibles selon sa théorie dans les corps chimiques, contenant des groupes unis aux carbones asymétriques à liaison double et triple et cite nombre de composés chimiques dont la constitution est en accord avec la théorie.

Dans la cinquième partie, qui porte le titre de: développement ultérieur de la théorie, M. VAN 'T HOFF, traite du mécanisme d'addition dans les corps non-saturés, l'action mutuelle des groupes combinés au carbone et des applications et vérifications des principes annoncés. Il y donne une explication très plausible de l'isomérie remarquable des acides fumarique et maléique.

Enfin dans un appendice il traite des chaînons fermés du carbone en rapport avec les travaux récents, de M.M. BAEYER, WUNDERLICH et WISLICENUS.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la nitramine dérivant de la tétraméthyldiamidobenzophénone,

PAR P. VAN ROMBURGH.

L'action de l'acide azotique sur la tétraméthylbenzidine a donné naissance à une nitramine [1]) contenant deux groupes „nitramido-alkylé" attachés chacun à l'un des deux noyaux benzéniques. Cette nitramine n'est pas décomposée par une faible lessive de potasse bouillante et diffère par cette réaction de toutes les nitramines aromatiques que j'ai examinées. Depuis M. KLOBBIE [2]) a publié les résultats obtenus par lui dans l'action de l'acide azotique sur la diméthylmésidine. Il a décrit une dinitromésitylméthylnitramine non décomposable par la potasse. Ce fait pourra peut-être contribuer à éclaircir la structure des dérivés nitrés de la tetraméthylbenzidine, dont l'étude n'est pas encore terminée.

En attendant j'ai étudié quelques autres nitramines contenant les groupes nitramido attachés également chacun à l'un

1) Ce Rec. T. V, p. 243.
2) Ce Rec. T. VI, p. 31.

des noyaux benzéniques et je donne par cette communication les résultats obtenus avec la tétraméthyldiamidobenzophénone, que j'ai déjà décrits brièvement dans un résumé provisoire [1]).

La tétraméthyldiamidobenzophénone employée dans ces expériences provenait de la maison Trommsdorff d'Erfurt. Elle se présentait sous la forme d'une poudre cristalline légèrement colorée en violet. Après une cristallisation dans l'alcool elle était presque blanche. Le dosage d'azote a donné un résultat satisfaisant.

0.188 gr. donnèrent 17.2 cc. d'Az à 20° p. bar. 766 mm. à 18°.

Donc: 10.53 Az. Théorie 10.52

Quant à ses propriétés, je peux complètement confirmer les résultats de M. Graebe [2]). Il ne m'était pas possible d'élever le point de fusion à 178°, quoique je l'eusse recristallisée maintes fois dans l'alcool et dans la benzine. En employant un petit thermomètre, qui permît de plonger la colonne mercurielle dans le bain d'acide sulfurique, j'ai trouvé 174°.

Elle se combine avec la benzine trinitrée symétrique en donnant naissance à deux combinaisons, selon les circonstances de l'expérience; l'une sous forme de longues aiguilles colorées en violet rouge, l'autre en plaques minces d'un violet foncé. Les plaques, fondant à 123°, se composent de molécules égaux des deux substances, les aiguilles dont le point de fusion est vers 100°, contiennent deux molécules de benzine trinitrée sur une molécule de tétraméthyldiamidobenzophénone.

J'ai aussi réussi à obtenir une combinaison avec la benzine dinitrée-méta [3]), qui se présente sous forme de pla-

---

1) Ce Rec. T. VI, p. 251.

2) Berl. Ber. XX, p. 322.

3) On connaît des produits d'addition d'amines aromatiques à quelques corps aromatiques trinitrés symétriques p. e. à la benzine trinitrée s., à la picramide, au toluène trinitré s. J'ai trouvé que la benzine dinitrée-méta possède la même propriété et j'ai déjà préparé plusieurs combinaisons e. a. avec l'aniline, la diméthylaniline, la tétraméthylmétaphénylène diamine etc., dont je donnerai la description dans une autre communication. Voyez aussi l'appendice.

ques minces ou de cristaux compacts d'un beau rouge et qui contient deux molécules de benzine dinitrée sur une molécule de l'amine.

Ces produits d'addition sont stables à l'air, les acides les décomposent immédiatement.

Action de l'acide azotique sur la tétraméthyldiamidobenzophénone.

En l'introduisant dans un acide d'un p. s. de 1.53 elle s'enflamme. Avec l'acide azotique de 1.48 la réaction marche mieux. Pour une expérience j'ai introduit peu à peu six grammes dans 60—70 gr. d'acide placé dans l'eau froide. La base se dissout avec sifflement et il se dégage des vapeurs rutilantes. On fait bouillir la masse qui finit par se colorer en jaune et on obtient après le refroidissement de la solution des cristaux jaunes, dont la quantité augmente en y versant de l'eau. Le poids du produit lavé à l'eau et à l'alcool froids était plus de onze grammes. Avec l'acide azotique de 1.4 p. s. la réaction est moins vive et le produit formé se dépose déjà dans l'acide chaud. Le rendement est presque le même. Le produit brut obtenu dans les deux cas se colore en rouge foncé en y versant de l'ammoniaque. En le faisant bouillir à plusieurs reprises avec l'alcool (92 %) ou bien en le traitant avec le même liquide dans un appareil à extraction il perd cette réaction. Le poids du produit principal pur s'était réduit de onze grammes à huit gr. et demi. On peut extraire des alcools de lavage un produit fondant à 127° qui constitue la trinitrophénylméthylnitramine que l'on obtient en traitant la diméthylaniline avec l'acide azotique. Comme le produit principal pur n'est pas sensiblement attaqué en le faisant bouillir avec l'acide azotique, il semble que pendant la première réaction une partie du produit a été oxydée en donnant naissance à un dérivé de l'aniline [1]).

---

1) Peut-être il s'est formé aussi une petite quantité d'un derivé nitré de l'acide benzoïque.

L'analyse élémentaire du produit formé a donné les résultats suivants:

I.	0.2148 gr.	donnèrent	0.0452 H_2O et	0.2762 CO_2.	
II.	0.232 „	„	0.0478 „ „	0.2986 „	
III.	0.212 „	„	40.8 cc. d'Az à 20°.	pr. bar. 772.5	
IV.	0.2104 „	„	40.5 „ „ „ 21°.	mm. à 18°.	

Donc trouvé:	I.	II.	III.	IV.
C	35.07	35.1		
H	2.3	2.28		
Az			22.2	22.3

Ces chiffres sont en concordance avec ceux qui sont exigés par une tétranitrodiméthyldinitramidobenzophénone:

$$C_6H_2(AzO_2)_2 - CO - C_6H_2 . (AzO_2)_2$$
$$Az\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix} \qquad Az\begin{matrix}AzO_2\\CH_3\end{matrix}$$

C'est à dire:		
	35.3	C
	1.96	H
	21.96	Az

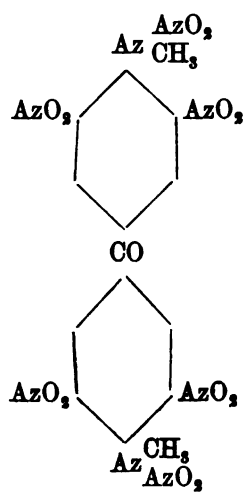
Ce produit se présente sous forme de cristaux jaune pâle presque insolubles dans les dissolvants ordinaires comme la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, l'acétate d'éthyle, l'alcool etc.

L'acétone et l'acide acétique bouillants en dissolvent plus mais c'est seulement dans cette dernière solution que l'on obtient de petits cristaux nets. L'acide azotique fumant (p. s. 1.53) le dissout à froid en assez grande quantité et le dépose sous forme de jolis cristaux jaunes dans une atmosphère humide. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, se colore en brun foncé et donne lieu à un dégagement de gaz.

En le chauffant dans un tube capillaire pendant quelque temps au-dessus de 200° il commence à se décomposer, ordinairement vers 210°—215°. Cependant le mode de chauffage a une influence sensible sur le point de décomposition. Exposés pendant une trentaine de secondes à une température de 220° ils restent intacts.

Une solution bouillante de carbonate de potassium est sans action sur cette nitramine tandis qu'elle est décomposée par la potasse caustique. Ce fait est de quelque importance pour la détermination de la place des groupes nitro, car j'ai constaté dans mon travail sur les nitramines dérivant des toluidines [1]) que deux groupes nitro placés ortho-ortho, ou ortho-para par rapport au groupe amido, ont la même influence.

La présence de trois groupes nitro placés symétriquement dans le noyau benzénique a pour effet qu'une nitramine se décompose aussi par l'action du carbonate de potassium. Enfin le fait constaté par M. Klobbie (loc. cit.), que la dinitromésitylméthylnitramine n'est pas attaquée par la potasse semble indiquer que les groupes nitro placés méta par rapport au groupe amido n'ont que peu d'influence sur celui-ci. En appliquant ces données et en tenant compte des résultats de M. Baither [2]) dont on peut déduire avec un haut degré de vraisemblance que dans la tétraméthyldiamidobenzophénone le groupe carbonyle est placé para par rapport aux deux groupes amido, je crois pouvoir conclure que la nitramine qui en dérive a la structure suivante:



1) Ce Rec. T. III, p. 392. 2) Berl. Ber. XX p. 1737.

En la faisant bouillir avec une faible solution de potasse il se dégage de la méthylamine tandis que la solution se colore en brun foncé. La méthylamine fut reconnue par la réaction avec la benzine dinitrobromée α et avec le chlorure de picryle [1]).

La solution brune, qui pourrait contenir le phénol formé fut sursaturée avec l'acide sulfurique. Il se précipita un produit jaune qui après avoir été dissout quelques fois dans l'eau bouillante se présenta sous la forme de flacons jaunes, solubles dans l'ammoniaque. Je ne les ai pas examinés.

Le phénol bouillant fait perdre à la nitramine les deux groupes nitro attachés à l'azote et les remplace par l'hydrogène. Il se forme une tétranitrodiméthyldiamidobenzophénone que l'on précipite par l'alcool.

Ce produit est coloré en jaune d'or. Recristallisé dans le phénol bouillant il donne de petits cristaux doués d'un grand éclat. Le point de fusion est vers 225° et la fusion est accompagnée d'une décomposition. L'analyse a donné le le résultat suivant:

0.2293 gr. donnèrent 0.0626 H_2O et 0.3601 CO_2
0.2454 „ „ 0.0658 „ „ 0.3888 „
0.197 „ „ 34.6 cc. Az à 21° press. bar. 772 mm. à 18°.

Donc trouvé:

C	42.83	43.21	
H	3.03	2.98	
Az			20.26

Théorie pour:

$C_{15}H_{12}Az_6O_9$

C	42.86
H	2.85
Az	20.—

Ce produit ne se dissout que difficilement dans la plupart

1) Ce Rec. T. IV, p. 189.

des dissolvants ordinaires. Avec l'acide sulfurique il donne une solution peu colorée, même à une haute température, l'eau l'en précipite inaltéré. Chauffé avec l'acide azotique on obtient la nitramine correspondante [1]). En le faisant bouillir avec une faible lessive de potasse, il se dégage des vapeurs alcalines et de la liqueur brune je pus obtenir en la sursaturant avec un acide des flocons jaunes, solubles dans l'ammoniaque.

En admettant pour la nitramine la structure indiquée plus haut il faut donner à cette amine la formule suivante:

$$\begin{array}{c} {}^{2}AzO_2 . {}^{6}AzO_2 . C_6H_3{}^{1}AzHCH_3 \\ | \\ {}^{4}CO \\ | \\ {}_{2}AzO_2 . {}_{6}AzO_2 . C_6H_3{}_{1}AzHCH_3 \end{array}$$

Labor. de Chim. Org.
de l'Université.

Leide, Déc. 1887

APPENDICE [2]).

Je n'ai pas réussi jusqu'à présent à obtenir des combinaisons d'amides aromatiques avec le dinitromésitylène, le dinitrométaxylène, le trinitrométaxylène et le dinitroprénithol. — Ce dernier produit avait été obtenu dans un travail que j'avais entrepris pour me procurer la pentaméthylamidobenzine, J'ai traité la pentaméthylbenzine avec l'acide azotique de 1.48 et avec l'acide azotique réel. L'hydrocarbure se dissout avec une coloration passagère. On obtient dans

1) Il se forme par cette réaction des traces d'un produit jaune soluble dans l'alcool.

2) Voyez note p. 366.

cette réaction aussi une matière résineuse, qui ne s'altère pas sensiblement par un traitement renouvelé avec l'acide azotique. L'analyse du dinitroprénithol, cristallisé en aiguilles transparentes, a donné 5.62 H, 53.35 C et 12.77 Az.

La théorie exige 5.35 H, 53.57 C, 12.5 Az.

Le point de fusion était à 173°—174° et ne se changea pas par des cristallisations répétées. M. Jacobson [1]) indique 178°.

Comme M. Gottschalk a publié dans le dernier numéro des B.B., T. XX, p. 3287 un travail sur le même sujet, je cesserai ces recherches.

Leide, Janvier 1888.

---

1) Berl. Ber. T. XIX, p. 1214.

Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides,

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

(1er Mémoire).

Introduction.

Il y a quelque temps nous avons publié dans ce Recueil [1]) une note sur la préparation de la benzylamine et de la phényléthylamine par l'action de l'hypobromite de potassium

---

1) T. V, p. 252. — Qu'il nous soit permit de décrire ici deux sels de la phényléthylamine, que nous avons préparés, et qui n'ont pas encore été décrits.

Oxalate acide. Quand on ajoute à une solution aqueuse et chaude d'acide oxalique (1 mol.) de la phényléthylamine (1 mol.) on obtient un précipité, que l'on peut recristalliser dans de l'eau. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles souvent réunies en faisceaux, qui sont décomposées par l'alcool chaud (voir le sel neutre). Chauffées en tube capillaire elles se fondent à 181°. La quantité d'azote trouvée par l'analyse correspond à la formule $C_8H_{11}Az . C_2H_2O_4$.

0.4329 gr. de sel séchés à 110°—120° donnèrent $22^5/_8$ cc. d'azote à 3° et à une pression de 771 mm.

Calculé pour $C_8H_{11}Az . C_2H_2O_4$	Trouvé
Az = 6.6	6.5

Oxalate neutre. On prépare ce sel en ajoutant à chaud à une solution aqueuse d'acide oxalique (1 mol.) de la phényléthylamine (2 mol.). Il se dépose sous forme de tablettes, qui peuvent être recristallisées dans de l'eau chaude et qui se fondent à 218°. On obtient le même sel en traitant

en solution alcaline sur les amides phénylacétique et β-phényl-propionique.

Il nous semblait que l'action de l'hypobromite sur les amides méritait d'être étudiée plus à fond. Nous avons entrepris cette étude, et nous publions dans ces pages les premiers résultats de nos recherches.

En étudiant l'action de l'hypobromite de potassium sur l'amide phénylsulfonique en solution alcaline, nous avons pu isoler le produit primaire de la réaction. Ce corps est le sel de potassium de la sulfophénylmonobromamide; il se forme suivant l'équation

$$C_6H_5 . SO_2 . AzH_2 + KOBr = H_2O + C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$$

Nous n'avons pas réussi à isoler l'amide monobromée correspondant à ce sel. Quand on traite ce dernier avec de l'acide acétique dilué on obtient un mélange d'amide et d'amide dibromée [1]; les réactions suivantes ont lieu:

$$C_6H_5 . SO_2 . AzKBr + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2K + C_6H_5 . SO_2 . AzHBr$$
$$2\,C_6H_5 . SO_2 . AzHBr = C_6H_5 . SO_2 . AzH_2 + C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2.$$

La sulfophénylmonobromamide, instable à l'état libre, forme des sels cristallisés; outre le sel de potassium déjà mentionné, nous avons isolé ceux du sodium et de l'argent. Les deux premiers sont très-stables en solution aqueuse et alcaline.

Probablement les bromamides posséderont toutes des propriétés acides. Les amides monochlorées et monobromées des acides contenant un groupe carboxyle (R . CO . AzHCl et R . CO . AzHBr) formeront sans aucun doute aussi des sels,

---

à chaud par de l'alcool, l'oxalate acide; celui-ci est décomposé, en partie, en acide oxalique et en sel neutre, qui reste non dissous en majeure partie.

Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0.3934 gr. de sel séchés à 125° donnèrent $27^7/_8$ cc. d'azote à $8^1/_2$° et sous une pression de 743 mm.

Calculé pour $(C_8H_{11}Az)_2C_2H_2O_4$	Trouvé
Az = 8.4	8.3

1) Voir sur l'influence des groupes SO_2 et CO dans les amides sur le groupe AzH_2 le mémoire de M. Franchimont, ce Recueil VI, p. 228.

dont l'étude rencontre cependant en général des difficultés sérieuses. Les travaux classiques de M. A. W. HOFMANN [1]) nous ont fait connaître les décompositions, que les amides monobromées subissent si facilement en solution alcaline. Le savant allemand, que nous venons de nommer, a cependant déjà décrit une combinaison, qui contient un sel d'une bromamide. Dans un de ses mémoires [2]) il fait mention d'un produit d'addition d'une molécule de brome et d'une molécule d'eau au sel de sodium de l'acétbromamide ($CH_3 . CO . AzNaBr + Br_2 + H_2O$).

Pour la trichloracétchloramide $CCl_3 . CO . AzHCl$ M. CLOEZ [3]) a observé, il y a plus de quarante ans, des fonctions acides; il a donné à cette substance, dont il a préparé des sels cristallisés, le nom d'acide chloracétamique. Peut-être les bromamides des acides contenant dans le radical des atomes ou des groupes d'atomes négatifs, seront-ils en général plus stables; nous vérifierons cette supposition par de nouvelles expériences.

L'action de l'hypobromite de potassium sur les amides des acides contenant un groupe carboxyle sera analogue à celle qui a lieu sur l'amide phénylsulfonique; sans doute cette action aura lieu suivant l'équation

$$R . CO . AzH_2 + KOBr = H_2O + R . CO . AzKBr.$$

En ajoutant de l'acide acétique dilué l'amide monobromée est précipitée. La préparation des composés de cette catégorie à l'état pur rencontre souvent quelques difficultés; ils régénèrent facilement l'amide. Nous décrivons la phénylacétbromamide $C_6H_5 . CH_2 . CO . AzHBr$, que nous avons obtenue à l'état cristallisé.

Nous avons aussi étudié l'action de l'hypobromite sur

---

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 14, p. 2725, T. 15, p. 407, 752, 762, T. 17, p. 1406, T. 18, p. 2734.

2) l. c. T. 15, p. 415.

3) Ann. de Chim et de Phys. 3e sér. T. XVII, p. 297.
Ann. der Chem. und Pharm. 60, p. 261.

deux amides d'acides de la série grasse. M. HOFMANN [1]) avait trouvé que, quand on traite avec de la potasse caustique les amides des acides gras au paravant additionnées de brome, la quantité des amines, qui se forme, s'amoindrit quand le poids moléculaire augmente. Nous espérions obtenir un meilleur résultat pour les amides de cette série avec un poids moléculaire élevé en travaillant selon notre procédé, c'est à dire en dissolvant l'amide dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium et en dirigeant un courant de vapeur d'eau surchauffée à travers le liquide. Cette espérance s'est réalisée pour ce qui concerne l'heptylamine. L'octylamine au contraire ne peut plus être préparée avec avantage de cette manière. Nous avons obtenu un résultat plus satisfaisant en dissolvant la pélargonamide $C_8H_{17}.CO.AzH_2$ dans l'hypobromite, en ajoutant de l'acide acétique et en distillant le corps solide qui se dépose et qui sans doute est de l'amide monobromée impure, avec de la chaux hydratée.

Qu'il nous soit permis d'ajouter quelques mots sur la décomposition, que subissent les bromamides en solution alcaline. M. BECKMANN [2]) a trouvé, que le pentachlorure de phosphore attaque la diphénylacétoxime avec formation d'un corps, dont la composition correspond à la formule $C_{13}H_{10}AzCl$.

La réaction, qui a lieu suivant l'équation:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \\ C = Az(OH) \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix} + PCl_5 = PCl_3O + HCl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \\ C = Az - Cl, \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

est cependant accompagnée d'une transposition moléculaire:

$$Az \leqslant \begin{matrix} Cl \\ C \end{matrix} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{ se convertit en } Az \leqslant \begin{matrix} C_6H_5Cl \\ C \end{matrix} < \begin{matrix} \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

M.M. MEYER et WARRINGTON [3]) ont observé des réactions

1) l. c. T. 15, p. 762.

2) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 19, p. 988. Voir aussi T. 20, p. 1507 et 2580.

3) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 20, p. 200.

analogues. Le dérivé $Az \begin{cases} OH \\ C \begin{cases} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{cases} \end{cases}$ [C_3H_7 = isopropyle] par exemple se change en $Az \begin{cases} C_3H_7 \\ H \\ CO - C_3H_7 \end{cases}$ par migration moléculaire.

Il nous semble probable qu'une migration pareille constitue la premiere phase lors de la transformation des amides bromées en amines. En premier lieu le brome et le groupe R dans $Az \begin{cases} Br \\ K \\ C \begin{cases} O \\ R \end{cases} \end{cases}$ changeront de place. Mais $Az \begin{cases} R \\ K \\ C \begin{cases} O \\ Br \end{cases} \end{cases}$ [1]) est instable; cette substance perdra du bromure de potassium et donnera l'isocyanate $R - Az = CO$, dont la formation dans cette réaction comme produit intermédiaire a été démontrée par M. Hofmann. L'isocyanate se décompose à son tour et fournit l'amine.

Sulfophényldibromamide $C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2$ *et ses dérivés.*

Nous avons obtenu le meilleur rendement de cette substance en employant un excès considérable d'hypobromite de potassium. On dissout 7 gr. d'amide phénylsulfonique dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium contenant sur 100 gr. d'eau, 21 gr. de brome et 35 gr. de potasse. On ajoute ensuite de l'acide acétique dilué tant que le liquide a une réaction alcaline. Le corps jaune, qui se dépose, est filtré et lavé à l'eau froide. On le traite ensuite à plusieurs reprises avec de l'eau d'environ 75°, pour enlever l'amide, qu'il contient. Quand on dissout le résidu dans du

---

1) Les chlorures de l'acide carbamique et des acides carbamiques substitués $Az \begin{cases} R \\ H \\ C \begin{cases} O \\ Cl \end{cases} \end{cases}$ peuvent se décomposer d'une manière analogue; Gattermann und Schmidt, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 20, p. 118 et 858

chloroforme pur on obtient, par l'évaporation libre, de beaux cristaux rouges, dont la quantité s'évaluait dans une expérience à 8.4 gr. Comme nous l'avons déjà dit le corps est formé suivant les équations:

$$C_6H_5 . SO_2 . AzH_2 + KOBr = H_2O + C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$$
$$C_6H_5 . SO_2 . AzKBr + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2K + C_6H_5 . SO_2 . AzHBr$$
$$2\ C_6H_5 . SO_2 . AzHBr = C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2 + C_6H_5 . SO_2 . AzH_2.$$

L'amide régénérée est sans doute transformée de nouveau en partie en amide dibromée par l'excès d'hypobromite employé. Ceci explique la quantité du dibromure, que nous avons obtenue dans l'expérience communiquée et qui surpasse celle que les équations exigent.

Pour l'analyse la substance, cristallisée dans du chloroforme pur, fut séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.5077 gr. donnèrent 0.0759 gr. H_2O et 0.4218 gr. CO_2.
II. 0.2618 „ „ 0.2044 gr. $BaSO_4$ [1]).
III. 0.4582 „ „ $17^1/_4$° cc. d'azote à $8^1/_2$° et sous une pression de 754 mm.
IV. 0.3057 „ „ 0.3407 gr. AgBr et 0.0145 gr. Ag.

Calculé pour		Trouvé			
$C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2$		I.	II.	III.	IV.
C	22.9	22.7	—	—	—
H	1.6	1.7	—	—	—
S	10.2	—	10.7	—	—
Az	4.5	—	—	4.5	—
Br	50.7	—	—	—	50.9
O	10.2	—	—	—	—

La teneur en brome peut aussi être déterminée par analyse volumétrique. On dissout le dibromure dans une lessive de potasse étendue, on ajoute de l'iodure de potassium et on acidule avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'amide

1) Les dosages de brome et de soufre communiqués dans ce mémoire ont été faits d'après la méthode de CARIUS.

bromée est transformée en amide avec formation d'iode libre. La réaction a lieu suivant les équations:

$$C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2 + 2KHO = H_2O + KOBr + C_6H_5.SO_2.AzKBr$$

$$C_6H_5 . SO_2 . AzKBr + KOBr + 4\,HI = H_2O + \\ + 2\,I_2 + 2\,KBr + C_6H_5 . SO_2 . AzH_2.$$

L'iode libre est dosé à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. On trouva de cette manière 51.5 et 51.3 % de brome dans l'amide dibromée.

Chauffée en tube capillaire l'amide dibromée cristallisée se fond à 115°—116°; bientôt il y a développement d'un gaz rutilant. La substance se fond cependant déjà peu à peu dans le bain-marie. Quand on la chauffe au-delà du point de fusion, elle détone faiblement.

La sulfophényldibromamide est un corps peu stable. L'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone la transforment entièrement ou en partie en amide phénylsulfonique. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, qui la transforme en partie en amide. L'acide acétique la dissout à chaud; par le refroidissement des tablettes se déposent. A ce qu'il paraît on peut aussi se servir du tétrachlorure de carbone pour recristalliser l'amide dibromée. Le chloroforme dissout celle-ci facilement; pour éviter une décomposition on doit employer un chloroforme pur préparé du chloral; l'amide dibromée se dépose par l'évaporation libre sous la forme de grands cristaux rouges. M. Behrens à Delft a eu l'obligeance de nous donner sur les propriétés cristallographiques et optiques de ces cristaux les renseignements suivants:

„Les cristaux sont des prismes clinorhombiques combinés avec une couple de faces $P\,\overline{\infty}$, parfois aussi avec de petites facettes d'une couple de faces $P\,\breve{\infty}$.

$$\infty P = 73°15'$$
$$P\,\overline{\infty} = 127°30'.$$

Les cristaux ressemblent à des prismes orthorhombiques,

l'inclinaison de l'axe principal étant petite. L'angle entre cet axe et la clinodiagonale est de 84°46′. La réfraction double est forte; l'angle entre les axes optiques est d'environ 40°, la bissectrice coïncidant environ avec l'axe principal. Il était impossible de faire des déterminations plus exactes, les grands cristaux étant spongieux au milieu. Le clivage est très-parfait selon P $\bar{\infty}$. La dureté est moindre que celle du talc."

L'amide dibromée se dissout très-facilement dans la potasse ou dans la soude caustique; la réaction suivante a lieu:

$$C_6H_5.SO_2.AzBr_2 + 2\,KOH = H_2O + KOBr + C_6H_5.SO_2.AzKBr.$$

En ajoutant une solution concentrée de l'alcali employé, le sel se dépose.

Sel de potassium $C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$.

On prépare ce sel comme nous venons de le dire ou bien on l'obtient directement de l'amide en dissolvant celle-ci dans l'hypobromite de potassium et en ajoutant une lessive concentrée de potasse. On le purifie en le dissolvant dans un peu d'eau et en le précipitant de nouveau par de la potasse caustique. On le sépare de son eau-mère au moyen de la trompe à eau, on le lave une ou deux fois avec un peu d'eau et on le presse ensuite entre du papier buvard. Il est très-soluble dans l'eau; cette solution a une réaction alcaline.

Le sel se dépose parfois de sa solution concentrée et chaude sous la forme de tablettes, qui se transforment en aiguilles. Séché à 100° il est jaunâtre; sa composition correspond alors à la formule $C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$.

I.	0.4836 gr.	donnèrent	0.0810 gr.	H_2O	et 0.4593 gr.	CO_2.
II.	0.3409 „	„	0.2203 „	$AgBr$	„ 0.0064 „	Ag.
III.	0.7692 „	„	0.2473 „	K_2SO_4.		

Calculé pour $C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$		Trouvé I.	II.	III.
C	26.3	25.9	—	—
H	1.8	1.9	—	—
K	14.2	—	—	14.4
Br	29.1	—	28.9	—

Chauffé au delà de 100° le sel se décompose en détonant faiblement. Il est très-stable en solution aqueuse ou alcaline. On peut diriger un courant de vapeur d'eau surchauffée à travers un tel liquide, ou à travers une solution de l'amide dibromée dans de la potasse caustique, sans qu'une décomposition sensible ait lieu. En ajoutant une lessive concentrée de potasse à la liqueur refroidie le sel de potassium se dépose.

Quand on ajoute de l'ammoniaque au sel de potassium de la sulfophénylmonobromamide, un gaz incolore se dégage; après avoir chassé l'excès d'ammoniaque en chauffant, le liquide dépose par le refroidissement de l'amide phénylsulfonique.

L'acide acétique dilué donne, avec une solution aqueuse du sel, d'abord un précipité blanc, qui bientôt devient jaune. L'amide monobromée, qui se forme probablement en premier lieu, est transformée aussitôt en un mélange d'amide et d'amide dibromée (voir p. 373). En dissolvant le mélange dans du chloroforme pur, on obtient, après que le chloroforme se soit évaporé, un mélange de cristaux jaunes très-caractéristiques de l'amide dibromée et d'aiguilles blanches. On dissout les premiers dans un peu de chloroforme: les aiguilles qui restent se fondent à 150°—153°, point de fusion de l'amide phénylsulfonique.

Sel de sodium $C_6H_5 . SO_2 . AzNaBr$.

On prépare ce sel comme nous venons de le décrire pour le sel de potassium. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier et se présente sous forme de tablettes ou d'ai-

guilles, qui séchés à 100° sont jaunâtres. L'analyse du sel séché conduit à la formule $C_6H_5 . SO_2 . AzNaBr$.

I. 0.3458 gr. donnèrent 0.3136 gr. $BaSO_4$.
II. 0.3608 „ „ 0.2513 „ AgBr et 0.0061 gr. Ag.
III. 0.7705 „ „ 0.2116 „ Na_2SO_4.

Calculé pour $C_6H_5 . SO_2 . AzNaBr$		Trouvé I.	II.	III.
S	12.4	12.5	—	—
Na	8.9	—	—	8.9
Br	31.—	—	30.9	—

En titrant suivant la méthode indiquée p. 378 on trouva 30.7 et 30.9 % de brome.

Le sel ressemble en tous points au sel de potassium.

Sel d'argent $C_6H_5 . SO_2 . AzAgBr + H_2O$.

Quand on ajoute une solution aqueuse étendue d'azotate d'argent (1 molécule) à une solution aqueuse du sel de potassium de la sulfophénylmonobromamide (1 molécule) on obtient un précipité blanc, floconneux, qui par le repos se transforme en prismes jaunâtres. Ils furent séchés sur de l'acide sulfurique; leur composition correspond à la formule $C_6H_5 . SO_2 . AzAgBr + H_2O$, que nous donnons cependant avec réserve, nos expériences n'étant pas terminées.

0.2935 gr. donnèrent 0.1487 gr. AgBr et 0.0035 gr. Ag.

Calculé pour $C_6H_5.SO_2.AzAgBr+H_2O$	Trouvé
Ag + Br = 52.—	52.7

Dans cette analyse le sel fut chauffé avec de l'acide azotique fumant en tube scellé à 270° pendant trois heures; l'eau-mère du bromure d'argent formé ne contenait pas d'argent.

Quand on chauffe le sel d'argent de la sulfophénylmonobromamide doucement avec de l'eau il se décompose.

Dans le but de préparer des dérivés analogues au composé $CH_3 . CO . AzNaBr + Br_2 + H_2O$ décrit par M. Hofmann [1]) une solution aqueuse de brome (1 molécule) dans du bromure de potassium, ou de sodium, fut ajoutée aux sels de potassium ou de sodium de la sulfophénylmonobromamide (1 molécule). Nous n'avons pas atteint le but proposé. En dissolvant 1 gr. du sel de sodium dans 30 gr. d'eau et en ajoutant à la liqueur bouillante 0.3 gr. de brome et 1.2 gr. de bromure de sodium dissoutes dans 5 gr. d'eau froide on obtient des tablettes, qui filtrées à la trompe à eau et pressées entre du papier buvard ne contiennent pas de sodium. Un dosage de brome (trouvé 50.8 %) et le point de fusion de 113°—116° prouvèrent que la sulfophényldibromamide avait été formée. La réaction suivante avait eu lieu :

$$C_6H_5 . SO_2 . AzNaBr + Br_2 = NaBr + C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2.$$

Quand on traite le sel de potassium d'une manière analogue des tablettes se déposent, qui sont décomposées par l'eau avec formation de la dibromamide (trouvé 49.8 % de brome). Quand au contraire on les sépare de l'eau mère au moyen de la trompe à eau sans les laver, pour les presser ensuite entre du papier buvard et les sécher sur de l'acide sulfurique elles contiennent du potassium. D'après nos dosages la formule de ce dérivé serait

$$C_6H_5 . SO_2 . AzKBr + C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2 + Br_2$$

$$\text{ou } 2\,(C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2) + KBr.$$

I.	0.5495 gr.	donnèrent	0.069 gr. H_2O et	0.3853 gr. CO_2.
II.	0.4857 „	„	0.3050 gr. $BaSO_4$.	
III.	0.6278 „	„	0.0724 gr. K_2SO_4.	
IV.	0.3400 „	„	0.4173 gr. AgBr et	0.0046 gr. Ag.

1) Ber. d. Deutschen chem. Ges. T. 15, p. 415.

Calculé pour $2(C_6H_5 . SO_2 . AzBr_2) + KBr$.		Trouvé I.	II.	III.	IV.
C	19.3	19.1	—	—	—
H	1.3	1.4	—	—	—
S	8.6	—	8.6	—	—
K	5.2	—	—	5.2	—
Br	53.3	—	—	—	53.2

Ajoutons que l'amide métaphényldisulfonique paraît donner des dérivés analogues. Nous comptons revenir sur ce sujet.

Phénylacétbromamide $C_6H_5 . CH_2 . CO . AzHBr$.

On la prépare en ajoutant 1 molécule de brome à une lessive de potasse contenant environ 4 molécules KHO, en dissolvant ensuite dans le liquide, dont on tient la température à environ 20°, une molécule d'amide phénylacétique et en ajoutant de l'acide acétique dilué tant que la réaction du liquide est alcaline.

On purifie la bromamide en la recristallisant dans la benzine, l'acide acétique glacial ou le chloroforme pur préparé du chloral; elle se dépose par le refroidissement sous la forme d'aiguilles incolores. Par l'éther exempt d'alcool la bromamide peut être cristallisée; mais ce dissolvant ne la prend pas abondamment, même à chaud. L'alcool à température ordinaire ne décompose la bromamide que fort lentement; chauffée avec ce dissolvant elle est transformée en partie en amide, tandis que celui-ci est oxydé avec formation d'aldéhyde.

Chauffée en tube capillaire la substance se fond à 123°—125° en se colorant en rouge; bientôt commence un dégagement de gaz, qui contient du brome. Elle se décompose avec le temps, surtout à la lumière.

Pour l'analyse la phénylacétbromamide fut recristallisée dans du chloroforme pur; séchée sur de l'acide sulfurique sa composition correspond à la formule $C_6H_5 . CO . AzHBr$.

I. 0.3316 gr. donnèrent 0.1144 gr. H_2O et 0.5461 gr. CO_2.
II. 0.5113 „ „ $28^1/_2$ cc. d'azote à 17° et sous une pression de 764 mm.
III. 0.3339 „ „ 0.294 gr. AgBr.

Calculé pour $C_6H_5 . CH_2 . CO . AzHBr$.		Trouvé I.	II.	III.
C	44.9	44.9	—	—
H	3.7	3.8	—	—
Az	6.5	—	6.5	—
Br	37.3	—	—	37.5

On peut titrer aussi le brome de la manière décrite p. 378; on trouva de cette manière 36.7 et 37.— % de brome.

L'acide sulfureux et l'hyposulfite de sodium décomposent la bromamide avec formation d'amide.

La phénylacétbromamide a des propriétés acides; elle se dissout facilement dans les alcalis fixes; en la chauffant la solution se décompose avec formation de benzylamine suivant l'équation:

$$C_6H_5.CH_2.CO.AzKBr+2KHO=KBr+K_2CO_3+C_6H_5.CH_2,AzH_2.$$

Nous n'avons pas encore réussi à préparer des sels cristallisés de la bromamide. Quand on ajoute à une molécule de celle-ci une molécule de potasse en solution aqueuse (de 20 %) presque tout entre en dissolution; bientôt des cristaux commencent à se déposer, dont le point de fusion se trouve à environ 185° et qui ne contiennent pas de potassium.

L'ammoniaque caustique décompose la bromamide; un dégagement de gaz a lieu tandis que l'amide phénylacétique se dépose. L'aniline réagit vivement sur la bromamide, avec formation de l'amide. Ces décompositions sont tout-à-fait analogues à celles que M. Hofmann a observées pour l'acétbromamide [1]).

---

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 15, p. 411

Heptylamine $C_7H_{15} . AzH_2$.

On prépare cette base en dissolvant 1 molécule d'amide caprylique[1]) $C_7H_{15} . CO . AzH_2$ dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium, contenant sur 1 molécule de brome 4 molécules de potasse dissoutes dans 16 fois leur poids d'eau. Pour obtenir le meilleur rendement en amine on porte cette solution à l'ébullition aussi vite que possible, en dirigeant en même temps un courant de vapeur d'eau surchauffée à travers le liquide. L'heptylamine qui passe contient des traces d'ammoniaque. On obtient 60—65 % de la quantité, que la théorie exige. M. Hofmann trouva 30 % en travaillant suivant son procédé.

L'heptylamine attire l'acide carbonique de l'air en formant un sel solide. Le point d'ébullition de notre base se trouvait à 155°—156°, la tige du thermomètre étant entièrement plongée dans la vapeur.

Quand on chauffe le chloroplatinate (trouvé 30.4 % de platine, calculé 30.5 %) en tube capillaire, il commence à se noircir entre 220° et 230°. Un point de fusion caractéristique ne fut point observé.

Le picrate peut être recristallisé dans l'alcool dilué. Il se dépose souvent de sa solution chaude sous forme d'une huile, qui se fige par le refroidissement. Il cristallise sous forme d'aiguilles, dont le point de fusion se trouve à 120°—121½°.

La pureté du sel fut contrôlée par un dosage d'azote.

0.2118 gr. séchés à 90° donnèrent 28¼ cc. d'azote à 8° et sous une pression de 757 mm.

Calculé pour $C_7H_{15} . AzH_2 . C_6H_3Az_3O_7$	Trouvé
Az = 16.3	16.—

1) L'acide caprylique provenait de M. Kahlbaum à Berlin. Il avait été préparé de l'huile de coco. L'amide fut préparée suivant le procédé de M. Hofmann (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 15, p. 977.

Octylamine $C_8H_{17} . AzH_2$.

Quand on verse sur 1 molécule de pélargonamide $C_8H_{17} . CO . AzH_2$ [1]) finement pulvérisée une solution alcaline d'hypobromite de potassium contenant, sur 1 molécule de brome, 4 molécules de potasse dissoutes dans 16 fois leur poids d'eau, l'amide se dissout; bientôt cependant le liquide commence à déposer un corps, que l'on peut recristalliser dans de l'alcool. Le point de fusion qui se trouve à 98°—101° et un dosage de l'azote (trouvé 8.9 % Az) ne laissent point de doute que nous n'ayons entre les mains l'urée $CO\begin{matrix}AzH(C_8H_{17})\\AzH(C_9H_{17}O)\end{matrix}$ (Az = 9.— %). M. Hofmann [2]), auquel nous devons la connaissance de ce composé, donne 97° comme point de fusion. Le liquide alcalin, dans lequel l'urée s'était déposée, avait une odeur piquante très-prononcée.

Quand on dirige un courant de vapeur d'eau surchauffée à travers la solution de l'amide dans l'hypobromite, la quantité d'octylamine qui passe est très-petite. On obtient un meilleur résultat en opérant de la manière suivante. On ajoute à la solution susdite de l'amide, de l'acide acétique dilué tant qu'un précipité se forme. Ce précipité, qui sans doute est la bromamide encore impure, est filtré et pressé entre du papier buvard. On le mêle ensuite avec $3^1/_2$ fois son poids de chaux hydratée et on chauffe le mélange dans un tube à combustion. L'amine qui passe contient de l'ammoniaque. Vers la fin de la distillation un corps solide se dépose dans la partie froide du tube; nous ne l'avons pas étudié. On obtient environ 45 % de la quantité d'octylamine, qu'exige l'équation:

$$2\ C_8H_{17} . CO . AzHBr + 3\ Ca(OH)_2 =$$
$$= 2\ C_8H_{17} . AzH_2 + CaBr_2 + 2\ CaCO_3 + 2\ H_2O.$$

---

1) L'acide pélargonique provenait de M. Kahlbaum à Berlin. Il avait été préparé de l'acide undécylénique suivant le procédé de M. Krafft.

2) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 15, p. 760.

Comme l'heptylamine, l'octylamine attire l'acide carbonique de l'atmosphère et se solidifie. Le point d'ébullition de la base fut trouvé à 179°—180°, le thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur.

Le chloroplatinate (calculé 29.1 % de platine, trouvé 29.1 %) n'a pas un point de fusion déterminé. Chauffé en tube capillaire il commence à se noircir au-delà de 200°.

Le picrate peut être recristallisé dans de l'alcool dilué. En cristallisant lentement il se présente sous forme de tablettes oblongues, tandis qu'il se dépose de sa solution chaude d'abord à l'état huileux. Le point de fusion se trouve à 112°—114°. Sa composition correspond à la formule $C_8H_{17} . AzH_2 . C_6H_3Az_3O_7$.

0.2045 gr. de sel séchés entre 85° et 90° donnèrent 27 cc. d'azote à $10^1/_2$° et sous une pression de 753 mm.

Calculé pour $C_8H_{17}.AzH_2.C_6H_3Az_3O_7$	Trouvé
Az = 15.6	15.6

Ces expériences ont été exécutées en partie avec le concours valuable de M.M. VAN BREUKELENVEEN, auquel nous adressons tous nos remerciments.

$\frac{\text{Delft}}{\text{Amsterdam}}$, Décembre 1887.

EXTRAITS.

Sur l'ammoniaque et l'acide nitreux dans l'eau potable,

PAR J. E. ENKLAAR [1]).

L'auteur décrit quelques expériences pour démontrer que l'ammoniaque contenue dans l'eau potable disparaît dans un lieu obscur et qu'il se forme de l'acide nitreux; que cette réaction n'a pas lieu si l'eau a été débarrassée par l'ébullition des gaz qu'elle contient; qu'elle ne se produit pas non plus si l'eau est exposée aux rayons du soleil ou additionnée d'un acide.

A. P. N. F.

Observation directe du dégagement de chaleur, dans la condensation d'une vapeur en liquide.

PAR S. BIRNIE [2]).

A cet effet l'auteur fait passer la vapeur d'eau bouillante dans une solution d'azote de sodium saturée à 100°; la

1) Maandbl. v. Natuurwetensch. **14**, p. 57.
2) „ „ „ **14**, p. 71.

température s'élève d'environ 8°. Une solution d'azotate d'ammonium tellement concentrée que son point d'ébullition se trouve à 130° et refroidie jusqu'à 100° s'y prête encore mieux, puisque sa température s'élève jusqu'à 120° et plus lorsqu'on y fait passer le courant de vapeur.

A. P. N. F.

Notes sur le phénylacétylène et le diphényldiacétylène,

PAR A. F. HOLLEMAN [1]).

L'auteur a introduit une légère modification dans la préparation du phénylacétylène. Au lieu de chauffer en vase clos avec de la potasse, il a fait bouillir à un réfrigérant adscendant le monobromstyrolène avec une solution alcoolique de potasse, additionnée de potasse pulvérisée. Le rendement fut de 40 %.

Il a encore préparé cet hydrocarbure en distillant lentement l'acide phénylpropiolique avec son double poids de phénol. Ce qui a distillé est saturé par la soude et distillé par la vapeur d'eau. Rendement de 10 gr. de l'acide 2.5 gr. Les deux substances doivent être bien séches, pour éviter une production considérable d'acétophénone.

Le phénylacétylène iodé fut obtenu sous forme d'un liquide brun se décomposant par la chaleur.

Le diphényldiacétylène obtenu selon v. BAEYER et LANDSBERG fut purifié en faisant bouillir la solution alcoolique ou

---

1) Ber. d. d. ch. Ges. 20, p. 3080.

acétique avec du charbon. Point de fusion 88°. Ce corps est réduit en solution alcoolique par le sodium.

Le brome forme en solution acétique ou éthérique plusieurs produits d'addition cristallisés, qui ne furent pas obtenus à l'état pur.

A. P. N. F.

Sur les produits de l'action de l'acide azotique 1.4 sur l'acétophénone,

PAR A. F. HOLLEMAN [1]).

---

80 gr. d'acide azotique rouge et 10 gr. d'acétophénone sont mélangés et chauffés etre 30 et 40°. L'acétophénone étant dissoute on cesse de chauffer et même si la température monte spontanément à 50° on refroidit. Le liquide se sépare ensuite en deux couches. Après 1—2 jours, la couche supérieure s'est solidifiée; après un lavage à l'eau on l'épuise par l'éther bouillant. Le résidu contient de l'azote, se cristallise dans l'acide acétique et fond de 177 a 179°.

La solution éthérique donne des cristaux blancs se fondant à 87°. L'analyse élémentaire donna des chiffres correspondant à la formule $C_8H_5AzO_2$. Ce corps donne avec l'acide sulfurique et la potasse, de l'acide benzoïque.

La réduction avec de l'acide acétique et de la poudre de zinc fournit la diphényléthylènedikétone (point de fusion 143°) qui fut transformée en un dérivé pyrrolique cristallisé. Le produit $C_8H_5AzO_2$ ou $C_{16}H_{10}Az_2O_4$ n'est pas attaqué par le chlorure d'acétyle bouillant; l'auteur en conclut qu'il ne contient pas de groupe OH.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 20, p. 3359

Ce corps doit être, selon l'auteur, l'homologue inférieur de celui préparé avec le cymène décrit par lui dans ce Rec. 6 p. 60 et nommé diparatoluyldi-isonitrosoéthane symétrique; mais il contient moins d'hydrogène.

C'est pourquoi M. Holleman a encore fait deux analyses du dérivé du cymène et trouve maintenant beaucoup plus de carbone et un peu moins d'hydrogène qu'il n'en avait trouvé auparavant en 4 analyses.

Analyses anciennes.						Nouvelles.	
66.33	66.32	66.20	66.6		C	67.5	67.05
5.05		4.73	4.92	5,11	H	4.6	4.3

En moyenne une différence d'environ 1 % dans le carbone et de 0.5 % dans l'hydrogène. Il attribue ces différences énormes à l'emploi d'un tube fermé à l'un de ses bouts dans ses analyses anciennes.

Il donne donc maintenant au corps décrit par lui dans ce Rec. 6 p. 60 la composition $C_{18}H_{14}Az_2O_4$ au lieu de $C_{18}H_{16}Az_2O_4$ et le déclare un dérivé nitrosé et non isonitrosé.

A. P. N. F.

Sur le Minjak Tengkawang, graisse végétale de Bornéo [1]),

PAR M. A. C. GEITEL.

L'auteur donne d'abord quelques notices sur la provenance et la préparation de cette matière grasse. Il les emprunte à une brochure de M. W. Burck, Directeur Adjoint du jardin botanique à Buitenzorg (Java).

Le Minjak Tengkawang — qui est préparé des fruits de plusieurs membres de la famille des Diptérocarpées — a les propriétés suivantes. Il est de couleur vert clair; par l'expo-

1) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 36 p. 515.

sition à l'air il devient jaune et enfin blanc. A la température ordinaire il a la consistence du beurre de cacao; son odeur aromatique et sa saveur rappellent la même substance. Il a une cassure cristalline, granuleuse, couverte d'aiguilles fines et blanches d'acide stéarique. Quand on le frotte entre les doigts il s'amollit; il commence à se fondre à 35°—36°. A 42° il est tout à fait fluide; on peut alors le refroidir assez loin au-dessous du point de fusion sans qu'il se fige.

En titrant la matière grasse dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther avec une lessive de potasse l'auteur trouva la quantité des acides gras libres, calculés comme acide stéarique, à 9.5 %—10 %. En saponifiant la graisse avec de la potasse caustique et en décomposant le savon avec de l'acide sulfurique étendu il obtint des acides gras cristallisés, qui se figeaient après purification à 53.5°—54° et dont le poids moléculaire fut trouvé à environ 283.7 par analyse volumétrique.

Suivant la méthode Reichert-Meissl M. Geitel ne trouva dans le corps gras que des traces d'acides gras volatils; en traitant la solution alcoolique du savon avec de l'éther de pétrole il obtint 0.3 %—0.5 % d'une masse ressemblant à de la cire. La quantité des acides gras, insolubles dans l'eau, dosée d'après Hehner, s'élevait à 95.68 %, tandis que la quantité calculée se monte à 96.1 %. La quantité de la glycérine s'évalue à 10.37 %.

Afin de résoudre la question, quels acides gras se trouvent dans la graisse, l'auteur fit dissoudre une certaine quantité de ceux-ci dans de l'alcool bouillant et examina les différentes portions, qui se déposaient par le refroidissement et par l'addition d'eau. Il détermina le poids moléculaire en titrant et le point de fusion. Les résultats obtenus font voir qu'il s'agit d'un mélange des acides stéarique et oléique. En travaillant suivant la méthode Huebl il trouva que le mélange des acides contenait 34 % d'acide oléique.

v. D.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétate cupri-calcique. Le point de transition de l'acétate cupri-calcique. L. Th. Reicher. p. 356—358.

Acétonylurée. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 217.

Acétophénone. Action de l'acide azotique 1.4. A. F. Holleman. p. 391—392.

Acéturéide (acétylurée). Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 215.

Acetylène-urée. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 219.

Acide azotique. L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides. A. P. N. Franchimont. p. 140—149.

——————— Action sur les amides, méthyl- et éthylamides des acides trichlor- et triméthylacétique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 234—247 (Voyez: Amides).

——————— Action sur les méthyl- et éthylamides de l'acide heptylique *iid.* p. 249—250.

——————— Action sur les uréides. A. P. N. Franchimont. p. 213—224.

——————— Action de l'acide azotique 1.4 sur l'acétophénone. A. F. Holleman. p. 391—392.

Acide barbiturique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 217.

Acide butylmalonique secondaire. P. van Romburgh. p. 152.

Acide caproïque actif. P. van Romburgh. p. 156.

Acide chlorhydrométa-amido-phénylparaconique. H. W. Salomonson. p. 18.

Acide chlorhydropara-amido-phénylparaconique. H. W. Salomonson. p. 19.

Acide dibenzylmalonique. Sur la préparation et la nitration de l'acide dibenzylmalonique. J. C. A. Simon Thomas. p. 87—90.

Acide diméthylparabanique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 217.

Acide métanitrophénylparaconique. Réaction de la phénylhydrazine sur ce corps. H. W. Salomonson. p. 19.

Acide β-β-méthyléthylpropionique. Sur l'acide β-β-méthyléthylpropionique et sur la formule de l'alcool dextrogyre de l'essence de camomille romaine. P. van Romburgh. p. 150—155.

Acide orthonitrophénylparaconique. Préparation H. W. Salomonson. p. 20.

Acide nitreux. Sur l'ammoniaque et l'acide nitreux dans l'eau potable. J. E. Enklaar. p. 389.

Acide oxalurique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 216.

Acide parabanique. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 217.

Acide paranitrophénylitamalique. Existence à l'état libre. H. W. Salomonson. p. 10.

Acide uréido-acétique (hydantoïque). Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 214.

Acide urique. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 222.

Acides nitrophénylparaconiques. Sur les acides nitrophénylparaconiques. par H. W. Salomonson. p. 1—22. (Réaction entre l'aldéhyde métanitrobenzoïque, le succinate de soude et l'anhydride acétique p. 2. Métanitrophénylitamalate de baryte p. 5. Metanitrophénylparaconate d'argent. p. 5. Réaction entre l'aldéhyde paranitrobenzoïque, le succinate de soude et l'anhydride acétique. p. 6. Paranitrophénylitamalate de baryte. p. 8. Paranitrophénylparaconate d'argent. p. 9. Paranitrophénylparaconate de cuivre. p. 9. Existence à l'état libre de l'acide paranitrophénylitamalique p 10. Ethérification des amides nitrophénylparaconiques. p. 11. Paranitrophénylparaconate d'éthyle. p. 14. Réduction des acides nitrophénylparaconiques. p. 15. Acide chlorhydrométa-amidophénylparaconique. p. 19. Réaction de la phénylhydrazine sur l'acide métanitrophénylparaconique. p. 19. Préparation de l'acide orthonitrophénylparaconique. p. 20).

Alcaloïdes. Sur les principaux alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 43—44.

——————— Nouvelle méthode de séparation des alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 157—159.

Alcool hexylique. Sur l'acide β-β-méthyléthylpropionique et sur la formule de l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de camomille romaine. P. van Romburgh. p. 150—165.

Aldéhyde métanitrobenzoïque. Réaction entre cet aldéhyde, le succinate de soude et l'anhydride acétique. H. W. Salamonson. p. 2.

Aldéhyde paranitrobenzoïque. Réaction entre cet aldéhyde, le succinate de soude et l'anhydride acétique. H. W. Salomonson. p. 6.

Alkylamides. L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides. A. P. N. Franchimont. p. 140—149.

Alloxane. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont p. 218.

Amide. β-β-méthyléthylpropionique. P. van Romburgh. p. 155.

Amides. L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides. A. P. N. Franchimont. p. 140—149.

——— Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 373—388. Voyez. Hypobromite potassique.

——— Les amides, les méthyl- et éthylamides des acides trichlor- et triméthylacétique et leur action avec l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 224—246. (Préparation et propriétés de la trichloracét-méthylamide. p. 234. — de la trichloracétdiméthylamide. p. 235. — de la trichloracétdiéthylamide. p. 236. — de la triméthylacétamide. p. 238. — de la triméthylacétméthylamide. p. 238. — de la triméthylacététhylamide. p. 241. — de la triméthylacétdiméthylamide. p. 241. — de la triméthylacétdiéthylamide. p. 243. — Action de l'acide azotique sur les corps nommés et sur la trichloracétamide. p. 244—246).

Amines aromatiques. Combinaisons avec la di- et trinitrobenzine. P. van Romburgh. p. 366.

Ammoniaque. Sur l'ammoniaque et l'acide nitreux dans l'eau potable J. E. Enklaar. p. 389.

Argentum-carbamate d'éthyle. E. Mulder. p. 190.

Astrakanite. Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 333—355. (§ 1. Points quintuples p. 333—342. § 2. Solubilité de l'astrakanite. p. 342—350. § 3. Solubilité des sels doubles en général. p. 351—355).

Atomes. L'influence des groupes d'atomes dits négatifs, sur les propriétés des composés. A. P. N. Franchimont. p. 224.

B.

Biuret. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 216.

Bromacéturéide (bromacétylurée). Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 216.

Butylène bromure de. P. van Romburgh. p. 151.
Butylmalonate secondaire d'éthyle. P. van Romburgh. p. 152.

C.

Cafféine. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 223.
Carbamate potassique. E. Mulder. p. 173.
Chimie dans l'espace. Édition revue et augmentée de l'ouvrage publié sous ce titre. J. H. van 't Hoff. p. 362—364.
Chlorure barytique. Dissociation du sel hydraté. P. C. F. Frowein. p. 109.
Chlorure strontique. Dissociation du sel hydraté. P. C. F. Frowein. p. 110.
Chromate potassique. Réaction sur les alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 210.
Cyamélide. Sur la structure du paracyanogène et de la cyamélide. E Mulder. p. 199—201.
Cyanate normal d'éthyle. Sur les produits d'addition avec le cyanate normal d'éthyle. p. 190.

D.

Dégagement de chaleur. Observation directe du dégagement de chaleur, dans la condensation d'une vapeur en liquide. S. Birnie. p. 389—390.
Dessiccation des gaz. Sur la dessiccation des gaz. J. D. van der Plaats. p. 45—59.
Dichromate potassique. Réaction sur les alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 211.
Diméthylaniline. Préparation de deux dinitrodiméthylanilines par l'action de l'acide azotique sur la diméthylaniline. P. van Romburgh. p. 253.
Diméthylmalonuréide. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 218.
Dinitrobenzine. Combinaisons avec les bases aromatiques. P. van Romburgh. p. 369.
Dinitroprénithol. P. van Romburgh. p. 371. Appendice.
Diparatoluyldi-isonitroso-éthane symétrique. Structure probable du prétendu β-nitrocymène. A. F. Holleman. p. 85.
Diphényldiacétylène. Notes sur le phénylacétylène et le diphényldiacétylène. A. F. Holleman. p. 390—391.
Dissociation. Études sur la dissociation des sels hydratés cristallisés. P. C. F. Frowein. p. 95—115. (I. La relation thermodynamique entre

la tension de dissociation et la chaleur de combinaison. p. 96. II. Méthode suivie dans les expériences. p. 104. III. Aperçu des résultats. p. 107. IV. Conclusions. p. 113).

E.

Équilibre chimique hétérogène. Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 262—303. (§ 1. Principes de classification des équilibres chimiques hétérogènes. p. 262—269. § 2. Première forme d'équilibre hétérogène. Volatilisation et équilibres chimiques analogues. p. 270—279. § 3. Seconde forme d'équilibre hétérogène. Vaporisation et équilibres chimiques analogues. p. 281—293. § 4. Troisième forme d'équilibre hétérogène. Fusion et équilibres chimiques analogues. p. 293—303).

Éthylamides de l'acide trichloracétique. Voyez: **Amides.**

——————— **de l'acide triméthylacétique.** Voyez: **Amides.**

——————— **de l'acide heptylique.** Sur les méthyl- et éthylamide de l'acide heptylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 247—250. (Voyez: Méthylamides de l'acide heptylique).

Éthylène-carbamide. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 219.

Éthylène-urée. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 219.

Éthylidène-urée. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 220.

F.

Ferricyanure potassique. Réaction sur les alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 212.

Ferrocyanure potassique. Réaction sur les alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 211.

G.

Gaz. Sur la dessiccation des gaz. J. D. van der Plaats. p. 45—59.

Glycoluril. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 219.

H.

Hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol. Action de l'acide azotique. P. van Romburgh. p. 252.

Hexylique (Alcool). Voyez: **Alcool.**

Houblon. Études chimiques du houblon. M. Greshoff. p. 358—360.

Hydantoïne. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 216.

Hydrargyrum-carbamate éthylique. E. Mulder. p. 187.

Hypobromite potassique. Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 373—388. (Introduction. p. 373—377. Sulfophényldibromamide $C_6H_5.SO_2.AzBr_2$ et ses derivés. p. 377—380. Sel de potassium $C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$. p. 380—381. Sel de sodium $C_6H_5 . SO_2 . AzNaBr$. p. 381—382. Sel d'argent $C_6H_5 . SO_2 . AzAgBr + H_2O$. p. 382. Phénylacétbromamide $C_6H_5 . CH_2 . CO . AzHBr$. p. 384—385. Heptylamine $C_7H_{15} . AzH_2$. p. 386. Octylamine $C_8H_{17} . AzH_2$. p. 387—388).

I.

Isosuccinuréide. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 217.

L.

Lactylurée. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 217.

M.

Malonylurée. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 217.

Mésidine. Sur une nitramine dérivant de la mésidine. E. A. Klobbie. p. 31—35.

Métanitrophénylitamalate de baryte. H. W. Salomonson. p. 5.

Métanitrophénylparaconate argentique. H. W. Salomonson. p. 5.

——————————— **cuivrique.** H. W. Salomonson. p. 5.

——————————— **plombique** H. W. Salomonson. p. 5.

Méthylamides de l'acide heptylique. Sur les méthylamides et éthylamides de l'acide heptylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 247—250. (Monométhylamide heptylique. p. 248. Monoéthylamide heptylique. p. 248. Diméthylamide heptylique. p. 248. Diéthylamide heptylique p. 249. Action de l'acide azotique sur ces corps. p. 249—250).

——————— **de l'acide trichloracétique** Voyez: **Amides.**

——————— **de l'acide triméthylacétique.** Voyez: **Amides.**

β-β-Méthyléthylpropionamide. P. van Romburgh. p. 155.

Méthyluracil. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 220.

Minjak Tengkawang. Sur le Minjak Tengkawang, graisse végétale de Bornéo. A. C. Geitel. p. 392—393.

N.

Narcéine. Réaction sur la narcéine. P. C. Plugge. p. 209.

Nitramide dérivant de la mésidine. E. A. Klobbie. p. 31—35.

Nitramines. Sur la nitramine dérivant de la tétraméthyldiamidobenzophénone. P. van Romburgh. p. 365—372. Sur quelques nitramines dérivant de diamines alkylées aromatiques. P. van Romburgh. p. 251—254.

β-Nitrocymène. Études sur le prétendu β-nitrocymène. A. F. Holleman. p. 68—86. (Aperçu historique. p. 60. Préparation du prétendu β-nitrocymène. p. 62. Propriétés physiques, analyses et poids moléculaire du prétendu β-nitrocymène. p. 64. Action de la soude et de la potasse caustiques sur la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$. p. 66. Action de l'acide sulfurique concentré sur la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$. p. 68. Expériences de réduction. p. 69. Examen du produit de réduction $C_{18}H_{18}O_2$. p. 72. Synthèse du produit de réduction $C_{18}H_{18}O_2$. p. 76. Action de l'ammoniaque alcoolique sur la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$. p. 78. Action de l'acide chlorhydrique sur la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$. p. 81. Synthèse du prétendu β-nitrocymène par la tolylméthylkétone $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_3$. p. 82. Structure de la combinaison $C_{18}H_{16}Az_2O_4$. p. 84).

O.

Opium. Sur les principaux alcaloïdes de l'opium. P. v. Plugge. p. 43—44, p. 210—212.

——— Nouvelle méthode de séparation des alcaloïdes de l'opium. P. C. Plugge. p. 157—159.

Oxyde germanique. Notice sur l'oxyde de germanium. J. M. van Bemmelen. p. 205—208.

P.

Paracyanogène. Sur la structure du paracyanogène et de la cyamélide. E. Mulder. p. 199—201.

Paranitrophénylparaconate argentique. H. W. Salomonson. p. 9.

——— **barytique.** *id.* p. 8.

——— **cuivrique.** *id.* p. 9.

——— **éthylique.** *id.* p. 14.

Pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol. Action de l'acide azotique. P. van Romburgh. p. 252.

Phénylacétylène. Notes sur le phénylacétylène et le diphényldiacétylène. A. F. Holleman. p. 390—391.

Phénylhydrazine. Réaction sur l'acide métanitrophénylparaconique. H. W. Salomonson. p. 19.

Phosphate sodique hydraté. Sur la dissociation du phosphate sodique hydraté $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$. P. C. Frowein. p. 361—362.

Point de fusion. Le point de fusion et le point de transition. J. H. van 't Hoff. p. 36—42, p. 91—94, p. 137—139.

——————— Point de fusion des mélanges de sel de Glauber. J. H. van 't Hoff. p. 116—120. (I. Observations avec des mélanges de sulfate de sodium, de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium. p. 117. II. Observations avec le mélange des sulfates de sodium et de magnésium p. 117 etc.).

Point de transition. Voyez: Point de fusion et: Points triples.

Points multiples. Voyez: **Points triples.**

Points triples. Sur les points triples et multiples, envisagés comme points de transition. H. W. Bakhuis Roozeboom. (§ 1. Points triples. p. 305—316. § 2. Points quadruples. p. 316—331. § 3. Points quintuples. p. 331—332).

Potassium-carbamate éthylique. P. Mulder. p. 176.

Pouvoir rotatoire spécifique. Sur la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence de divers dissolvants. J. W. G Bremer. p. 255—261.

R.

Réaction de M. Perkin. Etude sur la réaction de M. Perkin. H. W. Salomonson. p. 23—28.

S.

Saponification (Vitesse de). Sur la vitesse de saponification. Troisième Mémoire. L. Th. Reicher. p. 159—168.

Sel de Glauber. Voyez: **Sulfate sodique.**

Sels doubles. Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 333—355. Voyez: Astrakanite.

Sodium carbamate éthylique. E. Mulder, p. 179. Action de l'iodure éthylique. *id.* p. 182.

Sulfate chromeux. Explosion d'un tube contenant des cristaux de sulfate de protoxyde de chrome. J. M. van Bemmelen. p. 202—204.

——— **cuivrique.** Dissociation du sel hydraté. P. C. F. Frowein. p. 107.

Sulfate magnésique. Dissociation du sel hydraté. P. C. F. Frowein. p. 111.

——— **sodique.** Le point de fusion des mélanges de sel de Glauber. J. H. van 't Hoff. p. 116—120. (Voyez: Point de fusion).

——— **zincique.** Dissociation du sel hydraté. P. C. F. Frowein. p. 112.

T.

Tensimètre. Le tensimètre différentiel de M. G. J. W. Bremer. J. H. van 't Hoff. p. 121.

Tétraméthyldiamidobenzophénone. Sur la nitramine dérivant de la tétraméthyldiamidobenzophénone. P. van Romburgh. p. 365—372.

Tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol. Action de l'acide azotique. P. van Romburgh. p. 252.

Tétraméthylmétaphénylènediamine. Action de l'acide azotique. P. van Romburgh. p. 251.

Tétranitrodiméthyldiamidobenzophénone. P. van Romburgh. p. 252.

Tétranitrodiméthyldinitramidobenzophénone. P. van Romburgh. p. 252.

Théobromine. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 223.

Tonomètre. Le tonomètre différentiel. G. J. W. Bremer. p. 122—130.

Trichloracétamide. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. et E. A. Klobbie. p. 244.

Trichloracétdiéthylamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 236—238. Action de l'acide azotique. *iid.* p. 245.

Trichloracétdiméthylamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 235—236. Action de l'acide azotique. *iid.* p. 244.

Trichloracétméthylamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 234—235. Action de l'acide azotique. *iid.* p. 244.

Triméthylacétamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 238. Action de l'acide azotique. *iid.* p. 245.

Triméthylacétdiméthylamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimon et E. A. Klobbie. p. 241—243. Action de l'acide azotique. p. 245.

Triméthylacétdiéthylamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 246.

Triméthylacététhylamide. Préparation et propriétés. A. P. N.

Franchimont et E. A. Klobbie. p. 241. Action de l'acide azotique. p. 245.

Triméthylacétméthylamide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 238—241. Action de l'acide azotique. p. 245.

Trinitrobenzine. Combinaisons avec la tétraméthyldiamidobenzophénone. P. van Romburgh. p. 366.

Trinitrodiméthylanilines isomères. P. van Romburgh. p. 253.

Trinitro-m-phénylène diméthyldiamine. P. van Romburgh. p. 251.

Trinitrophénylènediméthyldinitramine. P. van Romburgh. p. 251.

U.

Uréides. Les uréides et leur réaction avec l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 213—223.

Uréthane. Sur l'uréthane et quelques-uns de ses dérivés. E. Mulder. p. 169—198. (Action de la potasse. p. 169. L'uréthane envers l'ammoniaque. p. 173. Le carbamate de potasse. p. 173. Sur la formation de potassium-carbamate d'éthyle. p. 176. Sur le sodium-carbamate d'éthyle. p. 179. L'iodure d'éthyle et le sodium-carbamate d'éthyle. p. 182. L'ammoniaque envers l'uréthane. p. 182. Quelques considérations théoriques. p. 182. L'uréthane avec la potasse (en proportion équimoléculaire) en présence d'alcool et d'eau. p. 183. Action de l'uréthane sur l'organisme. p. 187. Sur l'hydrargyrum-carbamate d'éthyle. p. 189. L'uréthane en présence de l'oxyde de mercure et de la potasse en solution alcoolique. p. 189. L'uréthane en présence de sublimé et de potasse en excès. p. 189. Réaction pour l'uréthane. p. 189. Sur l'argentum-carbamate d'éthyle. p. 190. Sur les produits d'addition avec le cyanate normal d'éthyle. p. 190. Conclusions. p. 195).

V.

Vitesse de saponification. Voyez: **saponification.**

X.

Xanthine. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 223.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

B.

Pages

BEMMELEN (J. M. VAN), Explosion d'un tube contenant des cristaux de sulfate de protoxyde de chrome 202
—— Notice sur l'oxyde de germanium. 205
BIRNIE (S.), Observation directe du dégagement de chaleur, dans la condensation d'une vapeur en liquide. 389
BREMER (G. J. W.), Le tonomètre différentiel. 122
—— Sur la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence de divers dissolvants 255

D.

DORP (W. A. VAN), Voyez S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

E.

ENKLAAR (J. E.), Sur l'ammoniaque et l'acide nitreux dans l'eau potable 389

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.), L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides 140
—— Les uréides et leur réaction avec l'acide azotique réel. 213
—— L'influence des groupes d'atomes dits négatifs sur les propriétés des composés 224

Pages.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et KLOBBIE (E. A.), Les amides, les méthyl- et éthylamides des acides trichlor- et triméthylacétique et leur action avec l'acide azotique réel. . . . 234
—— Les méthyl- et éthylamides de l'acide heptylique . . 247
FROWEIN (P. C. F.), Etudes sur la dissociation des sels hydratés cristallisés. 95
—— Sur la dissociation du phosphate sodique hydraté . . 361

G.

GEITEL (A. C.), Sur le Minjak Tengkawang, graisse végétale de Bornéo 392
GRESHOFF (M.), Etudes chimiques du houblon. 358

H.

HOFF (J. H. VAN 'T), Le point de transition et le point de fusion. 36
—— 91
—— Le point de fusion des mélanges de sel de GLAUBER. 116
—— Le tensimètre différentiel de M. G. J. W. BREMER. . 121
—— Le point de transition et le point de fusion 137
—— Dix années dans l'histoire d'une théorie 362
HOLLEMAN (A. F.), Etudes sur le prétendu β-nitrocymène . 60
—— Notes sur le phénylacétylène et le diphényldiacétylène. 390
—— Sur les produits de l'action de l'acide azotique 1.4 sur l'acétophénone 391
HOOGEWERFF (S.) et VAN DORP (W. A.), Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides 373

K.

KLOBBIE (E. A.), Sur une nitramine dérivant de la mésidine. 31
—— Voyez aussi FRANCHIMONT (A. P. N) et KLOBBIE (E. A.).

M.

MULDER (E.), Sur l'uréthane et quelques-uns de ses dérivés. 169
—— Sur la structure du paracyanogène et de la cyamélide. 199

P.

Pages.

PLAATS (J. D. VAN DER), Sur la dessiccation des gaz . . . 45
PLUGGE (P. C.), Sur les principaux alcaloïdes de l'opium . 43
—— Nouvelle méthode de séparation des alcaloïdes de l'opium. 156
—— Réaction sur la narcéine 209
—— Sur les principaux alcaloïdes de l'opium 210

R.

REICHER (L. TH.), Sur la vitesse de saponification 159
—— Le point de transition de l'acétate cupri-calcique . . 356
ROMBURGH (P. VAN), Sur l'acide β-β-méthyléthylpropionique et sur la formule de l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de camomille romaine. 150
—— Sur quelques nitramines dérivant de diamines alkylées aromatiques 251
—— Sur la nitramine dérivant de la tétraméthyldiamidobenzophénone 365
ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS), Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène. 262
—— Sur les points triples et multiples envisagés comme points de transition 304
—— Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général. 333

S.

SALOMONSON (H. W.), Sur les acides nitrophénylparaconiques. 1
—— Etude sur la réaction de M. PERKIN. 23

T.

THOMAS (J. C. A. SIMON), Sur la préparation et la nitration de l'acide dibenzylmalonique. 87

ERRATA.

P. 96. I. La relation entre.... et la chaleur de dissociation *lisez*: La relation entre.... et la chaleur de combinaison.

P. 106 ligne 10 répartion *lisez*: répartition.